# Stereoisomerie

bei

# Hydrazonen der Glyoxylsäure.

---

## Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

der

**hohen philosophischen Fakultät**

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

ACAD. LANDBAT. BIBL.

vorgelegt von

**Friedrich Achterfeldt**

aus Aachen.

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Januar 1908.

---

**Erlangen 1908.**

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

49

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. O. Fischer.
Dekan: Herr Prof. Dr. Hensel.

## Theoretischer Teil.

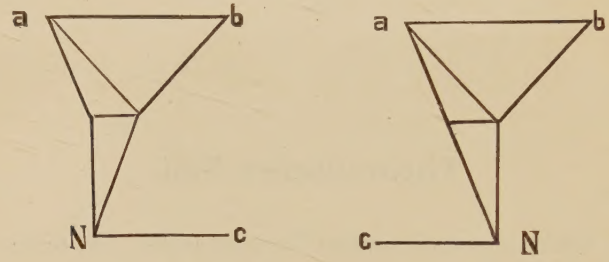
Unter den zahlreichen Verbindungen, bei welchen man räumliche Isomerie hat konstatieren können, beziehungsweise nach dem jetzigen Stand unserer Kenntnis annehmen muss, giebt es drei Gruppen, deren Angehörige in ihren Isomerieerscheinungen solche Ähnlichkeit aufweisen, dass man sie in eine Parallele setzen kann. Gemeint sind hier die stereoisomeren Äthylenverbindungen mit zwei doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen (C = C), stereoisomere Diazoverbindungen (N = N), und endlich stereoisomere Körper mit Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff (N = C), zu welchen Oxime und Hydrazone gehören.

Mit Verbindungen letztgenannter Art befasst sich die vorliegende Abhandlung.

Die Stereoisomerie dieser Stickstoffkohlenstoffverbindungen führt man darauf zurück, dass in gewissen Fällen bei Doppelbindung die Stickstoffvalenzen sich nach verschiedenen Richtungen im Raume erstrecken. Es können dann ähnliche Konfigurationen auftreten wie bei den stereoisomeren Äthylenkörpern. Folgende Formelbilder mögen dies veranschaulichen:

$$\begin{array}{cc|cc} a-C-b & a-C-b & a-C-b & a-C-b \\ \| & \| & \| & \| \\ c-C-d & d-C-c & N-c & c-N \end{array}$$

Hantzsch gibt derartige Molekeln nach der Tetraëdertheorie folgendermassen wieder:




Der erste Fall von Isomerie bei Hydrazonen wurde im Jahre 1890 von H. C. Fehrlin[1]) aufgefunden und zwar beim Phenylhydrazon der ortho-Nitrophenylglyoxylsäure, welches er durch Behandeln des entsprechenden Glyoxylsäurederivates mit Phenylhydrazin erhielt.

$$\begin{array}{l} \overset{2}{NO_2} \cdot C_6H_4 - \overset{1}{C} - COOH \\ \qquad\qquad\quad \| \\ C_6H_5 \cdot HN - N \end{array}$$

Er erwartete im Hinblick auf eine Arbeit Victor Meyer's[2]) beim Behandeln dieses Hydrazons mit Alkali unter Austritt von $HNO_2$ resp. $KNO_2$ ein Benzopyrazolderivat

$$\begin{array}{l} \qquad C_6H_4 - \overset{1}{C} - COOH \\ \qquad\quad | \qquad\quad \| \\ C_6H_5 \cdot N \; - \; N \end{array}$$

zu erhalten, bekam aber in der Tat eine zweite Form des Hydrazons.

Des weiteren stellte Fehrlin dann noch das Phenylhydrazon der meta-Nitrophenylglyoxylsäure, das Methylphenylhydrazon der ortho-Nitrophenylglyoxyl-

---

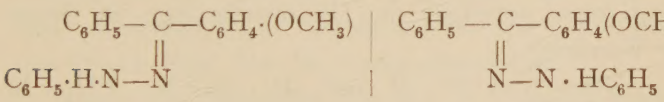
1) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 23, 1574.

2) Ber. 22, 319.

säure, das Phenylhydrazon- der Phenylglyoxylsäure-, des Acetophenons und des -Benzaldehyds dar, erhielt aber nur e i n e und zwar gegen alkoholisches Kali beständige Form.

Etwa ein Jahr später zeigte dann Hantzsch in Gemeinschaft mit Fr. Krafft [1]), dass bei der Einwirkung asymmetrischer Ketone auf Phenylhydrazin, auch bei genauester Untersuchung, nur einheitliche und nie isomere Hydrazone sich nachweisen lassen, während aus Hydrazin und Ketonchloriden auffallenderweise in vielen Fällen Isomere erhalten werden.

Als ersten derartigen Fall fanden Hantzsch und Krafft bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anisylphenylketonchlorid zwei isomere Hydrazone, welchen nach der Hantzsch-Werner'schen Theorie folgende Formeln beigelegt werden.



Die Ansicht von Hantzsch und Werner [2]), dass hier bei den Hydrazonen keine Struktur-, sondern geometrische -Isomerie vorliege, indem die Isomerie durch asymmetrische Anordnung der an der festliegenden C = N-gruppe gebundenen Radikale bedingt sei, wurde anfänglich von mehreren Chemikern [z. B. Victor-Meyer-Auwers [3]), Fehrlin [4]) und Claus [5])], bestritten oder angezweifelt, hat aber durch die ver-

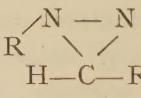
1) Ber. 24, 3511.
2) Ber. 23, 11.
3) Ber. 24, 4225.
4) Ber. 23, 1574.
5) Journ. f. pract. 63, 2—24.

schiedenen Arbeiten Hantzschs[1]) und Anderer und die Darstellung zahlreicher weiterer isomerer Hydrazone[2]) immer mehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen.

Die Ähnlichkeit der Hydrazone mit den Oximen, bei welchen ja schon Beweise für Raumisomerie dadurch erbracht worden sind, dass es gelang, die verschiedenen Konfigurationen der Isomeren zu bestimmen, die leichte Umlagerung mancher Hydrazone in ihre zweite Form durch Erhitzen über den Schmelzpunkt[3]), durch Säure, Alkali, Beckmannsche Mischung, Jod[4]), ja selbst zuweilen durch blosses Umkrystallisieren aus indifferenten Lösungsmitteln[5]), dies alles sind Tatsachen, die für Raumisomerie sprechen. Die Darstellung verschiedener Diphenylhydrazone in 2 isomeren Formen[6]), $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!N-N=CH\cdot R$, schliesst auch die Deutung dieser Isomerie durch Strukturverschiedenheit innerhalb der Hydrazongruppe, im Sinne der Formeln:

$R \cdot NH-N=CH \cdot R$ und $R \cdot N=N-CH_2 \cdot R$

oder



aus.

Ein zwingender Beweis für Raumisomerie durch Konfigurationsbestimmung konnte aber bisher bei

---

1) Ber. 23, 11—24. — 24. 3511. — 26, 9.

2) Eine Aufzählung der bisher in 2 isomeren Formen dargestellten Hydrazone ist mit Litteraturangabe in Werners Lehrbuch der Stereochemie zu finden.

3) Ber. 34, 1119.

4) Ber. 23, 1574 u. 3617. — 26, 18. — 34, 1119 u. 2001. — Journ. f. pract. 49, 321. — 52, 176.

5) Ber. 34, 574 u. 2001.

6) Ber. 24, 3511. — 26, 9 u. 18.

Hydrazonen noch nicht erbracht werden. Ich hoffte nun bei den Hydrazonen der Glyoxylsäure, die nach den Versuchen von Busch und Meussdörffer [1]) leicht zugänglich geworden waren, den bisher fehlenden Beweis erbringen zu können.

Bei Gelegenheit einer Arbeit: »Über die Einwirkung primärer Hydrazine auf Dichloressigsäure, welche M. Busch in Gemeinschaft mit Ed. Meussdörffer ausführte, fand sich, dass bei der Darstellung des Glyoxylsäure-orthobromphenylhydrazons [2]) aus ortho-Bromphenylhydrazin und Dichloressigsäure zwei Formen des gesuchten Hydrazons nebeneinander entstehen, deren Trennung auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Benzol möglich war. Diese Beobachtung und die vorhin erwähnte Hoffnung, bei dieser Gelegenheit einen direkten Beweis für die sterische Isomerie bei den Hydrazonen erbringen zu können, waren der Anstoss zu vorliegender Arbeit, die ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. M. Busch unternahm.

Zunächst versuchte ich die 2 isomeren Formen des einfachsten Glyoxylsäurehydrazons, nämlich die des Phenylhydrazins mit Glyoxylsäure darzustellen, von welchen die eine bei 137° schmelzende benzolschwerlösliche bereits seit längerer Zeit bekannt ist [3]).

Anfangs bereitete mir die Auffindung des Isomeren grössere Schwierigkeiten. Einigemal erhielt

---

1) Jouru. f. pract. 75, 121.

2) Journ. f. pract. 75, 137.

3) E. Fischer. Ber. 17, 576. Darstellung aus Glyoxylsäure und Phenylhydrazin. — Elbers. Annalen 227, 352. Durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf eine salzsaure Lösung von glyoxylsaurem Kalk. — Busch u. Meussdörfer. Journ. f. pract. 75, 133. Aus dichloressigsaurem Kalium und Phenylhydrazin.

ich zwar äusserst geringe Mengen einer in Benzol ziemlich leicht löslichen Verbindung, die aber zu keinen weiteren Versuchen hinreichten.

Bei den zahlreichen Versuchen, die ich zur Gewinnung der beiden isomeren Formen des Glyoxylsäurephenylhydrazons und seiner substituierten und homologen Abkömmlinge anstellen musste, habe ich nun insofern ein bemerkenswertes Resultat erhalten, als es mir gelang den Einfluss festzustellen, den

1. die Arbeitsbedingungen
2. die Art der Komponenten

auf die Bildung der isomeren Hydrazonformen auszuüben.

Ad 1. a) Setzt man der Lösung des dichloressigsauren Kaliums und des Hydrazins die zur Reaktion nötige Menge oder einen Überschuss Ätzkali vor dem Erwärmen zu, so wird durch dieses Arbeiten in stark alkalischer Lösung die Bildung der benzolleichter löslichen niedriger schmelzenden Form wesentlich begünstigt.

[Die in Benzol schwerlösliche, höher schmelzende Form soll als $\alpha$-Form, die andere als $\beta$-Form bezeichnet werden.]

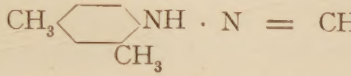
b) Ein allmähliches Zugeben der berechneten Menge Kaliumhydroxyd während des Erhitzens hatte durchweg eine geringere Ausbeute an $\beta$-Modifikation zur Folge.

c) Pottasche, an Stelle des Ätzalkalis angewandt, war der Bildung der $\beta$-Form weniger günstig.

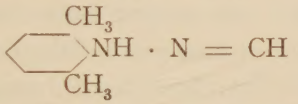
d) Die Anwendung von Natriumbicarbonat statt Ätzalkali, zumal bei Einleiten von Kohlensäure in die kochende Reaktionsflüssigkeit, begünstigte unverkennbar die Bildung des $\alpha$-Hydrazons.

Ad 2. Ich machte die ebenso interessante, wie für die Beurteilung der sterischen Konfiguration wichtige Beobachtung, dass Substitution im Benzolkern des Hydrazins von wesentlichem Einfluss auf die Bildung der einen oder andern Form der Hydrazone ist.

Während beim Phenylhydrazon die Tendenz zur Bildung des $\alpha$-Isomeren sehr gross ist, tritt diese beim asym-meta-Xylylhydrazon



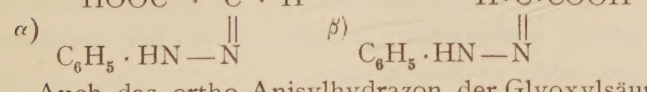
schon zurück und verliert sich mehr und mehr beim vicinalen meta-Xylylhydrazon



beim o-Chlor- und o-Bromphenylhydrazon.

Beim o-Jodhydrazon war mir überhaupt nur mehr die Darstellung der $\beta$-Form möglich. Eine Erklärung für diesen Einfluss der Kernsubstituenten gibt wohl am besten die Annahme, dass das grosse Atomvolumen des Jods der Karboxylgruppe nicht den zur Bildung der $\alpha$-Form nötigen Raum gewährt. Diese Annahme lässt weiterhin schliessen, dass in der $\alpha$-Modifikation die Karboxylgruppe dem ortho-Substituenten und somit dem Benzolkern des Hydrazins räumlich nahe liegt.

Aus dieser Überlegung würden sich für die beiden Isomeren die folgenden Konfigurationen ergeben:



Auch das ortho-Anisylhydrazon der Glyoxylsäure konnte trotz der verschiedenen Arbeitsweisen nur in der $\beta$-Form erhalten werden, eine Tatsache, die inso-

fern befremdet, als man kaum annehmen kann, dass die Methoxylgruppe die Nachbarstellung der Karboxylgruppe vollkommen unmöglich macht, während Brom in Orthostellung die Bildung eines $\alpha$-Hydrazons noch zulässt.

Bei den bis jetzt aufgezählten Hydrazonen waren es stets ortho-Substituenten, die einen sterischen Einfluss auf die geometrische Konfiguration ausübten. Man könnte nun vielleicht annehmen, dass die Tendenz zur Bildung der $\alpha$-Form beim Phenylhydrazon der Glyoxylsäure die Folge einer gewissen Anziehungskraft der basischen Imidgruppe des Hydrazins auf die saure Karboxylgruppe sei, welche beim ortho-Chlor- und ortho-Bromhydrazon insofern in Wegfall kommen könnte, als der saure Charakter des Substituenten auf die basische Imidgruppe abschwächend wirke. Dass aber tatsächlich die Stellung der Substituenten und nicht der Substituent als solcher, die dargelegte Wirkung ausübt, geht einerseits daraus hervor, dass bei den Xylylhydrazonen von einem acidifizierenden Einfluss der Methylgruppen nicht die Rede sein kann, anderseits para- und meta-Halogensubstituenten, soweit meine Beobachtungen reichen, ohne wesentlichen Einfluss sind. Zwar scheinen, wenn man die Ausbeuten unter gleichen Arbeitsbedingungen vergleicht, bei diesen meta- und para-Derivaten die Verhältnisse zur Bildung der $\beta$-Form etwas günstiger wie beim Glyoxylsäurephenylhydrazon zu liegen, jedoch war ein markanter Einfluss des in para- oder meta-Stellung befindlichen Halogens wie bei orthoständigem nicht zu konstatieren.

Ausser dem Einfluss, den Kernsubstitution im Arylhydrazin bedingt, tritt namentlich die Wirkung

eines am $\alpha$-Stickstoff des Hydrazins eingeführten Alkyls auf die Bildung von isomeren Hydrazonformen hervor. Bei asymmetrischen sekundären Hydrazinen scheint nämlich nur eine Form zu existieren, wenigstens gelang es mir nicht Anzeichen für die Entstehung eines Isomeren zu erhalten.

So erhielt ich beim Phenylmethylhydrazon der Glyoxylsäure,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > N - N = CH \cdot COOH,$$

selbst beim Arbeiten mit Bikarbonat im Kohlensäurestrom nur ein in warmem Benzol nicht schwerlösliches Hydrazon, desgleichen beim Phenylaethylhydrazon, und zwar hier dieselbe Form, welche Elbers [1]) bereits durch Einwirkung von Phenylaethylhydrazin auf glyoxylsauren Kalk erhalten hatte.

Dass man in diesen Fällen nur eine Form erhält, ist um so auffallender, als bereits in 2 Isomeren existierende Hydrazone des Diphenylhydrazins bekannt sind, z. B. die Diphenylhydrazone des Anisylphenyl- und des Tolylphenyl-Ketons [2]).

$$(CH_3O) \text{ oder } \begin{matrix} (CH_3)C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C = N \cdot N(C_6H_5)_2.$$

Ferner scheint auch bei den Homologen der Glyoxylsäure nur eine Hydrazonform beständig zu sein, beziehungsweise unter den bisher gewählten Bedingungen sich zu bilden.

Das Phenylhydrazon der Brenztraubensäure

$$\begin{matrix} CH_3 \\ XOOC \end{matrix} > C = N - NH \cdot C_6H_5$$

---

1) Annalen 227, 356.

2) Ber. 24, 3527. 26, 9 und 18.

ist längst bekannt, aber eine isomere Form bisher nicht beobachtet worden. Auch ich konnte bei einem Versuch nur konstatieren, dass bei der Einwirkung von brenztraubensaurem Kalium auf Phenylhydrazin ein einheitliches Kondensationsprodukt entsteht. Es war nun nach den in dieser Arbeit gesammelten Erfahrungen von Bedeutung, dieses Hydrazon unter genau denselben Bedingungen wie die Hydrazone der Glyoxylsäure aus dem Chlorid resp. Bromid der Brenztraubensäure, der $\alpha$-Dibrompropionsäure, sich bilden zu lassen. Der Versuch zeigte, dass auch in diesem Falle nur das bekannte benzollösliche bei 178—185° schmelzende Hydrazon entsteht.

Die Darstellung eines Glyoxylsäurehydrazons des Benzylhydrazins und Benzhydrazids gelang mir nicht, da tiefgehende Zersetzungen eintraten.

An dieser Stelle sei auch noch eine meinen Glyoxylsäurehydrazonen gemeinsame Eigenschaft erwähnt. Sie zeigen nämlich keinen sehr scharfen Schmelzpunkt, da sie sich meist schon unterhalb der Schmelztemperatur zu zersetzen beginnen, wobei sich ein scharfer nitrilartiger und Blausäure-Geruch bildet.

Auf Grund der zahlreichen Umlagerungen, auf die schon eingangs hingewiesen wurde, lag es nahe, auch bei einigen meiner Hydrazonsäuren ähnliche Umlagerungsversuche anzustellen. Beim Umkrystallisieren aus verschiedenen Solventien fand bei diesen Glyoxylsäurehydrazonen keine Umlagerung statt. Versuche, Umlagerungen im Schmelzflusse zu ermöglichen, waren aus den oben angegebenen Gründen von vornherein aussichtslos. Dagegen konnte ich in einigen Fällen unter Zuhilfenahme von Säuren oder

Alkalien Umlagerungen der isomeren Formen durchführen[1]).

Was die Umlagerung durch Säuren anbetrifft, so führt diese von der β- zur α-Form.

Im Allgemeinen zeigt sich bei meinen Hydrazonen, dass die Umwandlung von benzollöslicher in benzolschwerlösliche Modifikation sich durchführen lässt, jedoch ist bei der grossen Empfindlichkeit der Verbindungen einige Vorsicht in der Behandlung mit den genannten Agentien am Platz.

Eisessig, Essigsäureanhydrid, Salzsäure sowie ein Gemisch von Eisessig mit Schwefelsäure lassen die Hydrazone entweder unverändert, oder führen zu mehr oder weniger starker Zersetzung beziehungsweise Verschmierung.

Die besten Resultate hatte ich stets mit Schwefelsäure in Alkohol. Allerdings tritt hierbei insofern eine Komplikation ein, als bei dieser Arbeitsweise neben der Hydrazonsäure der Ester entsteht. — Die so aus den β-Isomeren enthaltenen Ester waren mit Ausnahme beim ortho-Jodphenylhydrazon stets die der α-Form. — Beim ortho-Jodhydrazon erhielt ich teils nicht umgelagerte unangegriffene β-Hydrazonsäure, teils einen Ester, der, seinem niedrigen Schmelzpunkte nach zu urteilen, auch der benzolleichterlöslichen Form zukommt.

Umlagerung der α-Form in die β-Form scheint bei Hydrazonen, deren Komponenten die Bildung der β-Form genügend begünstigen, möglich zu sein. Bei den Versuchen in dieser Richtung hatte ich beim

---

1) Diesbezügl. Beobachtungen: Ber. 23, 1574 und 3617. — Ber. 26, 18. Ber. 34, 1119 und 2001. Journ. f. pract. 49, 321.

Glyoxylsäurephenylhydrazon einen Misserfolg. Nach den gewonnenen Erfahrungen erschien mir allerdings dieses Hydrazon insofern wenig geeignet für den gedachten Versuch, als seine α-Modifikation besonders beständig ist. Für diesen Zweck hielt ich am geeignetesten das ortho-Bromphenylhydrazon, welches nur unter bestimmten Umständen noch bis zu 30 % α-Form liefert, während das ortho-Jodphenylhydrazon diese Modifikation überhaupt nicht mehr gibt, somit das ortho-Bromhydrazon mit einer besonderen Beweglichkeit seiner beiden Formen in der Mitte steht.

Diese Annahme wurde durch den Versuch bestätigt. Leider standen mir zum Versuche nur mehr geringe Mengen des α-o-Bromhydrazons zur Verfügung, aber sie genügten doch, um die teilweise Umlagerung mit Hilfe alkoholischen Kalis festzustellen.

Nachdem bei der Veresterung der Hydrazonsäuren mit methylalkoholischer Schwefelsäure aus den angegebenen Gründen sowohl aus α- wie aus β-Form stets der gleiche, das heisst der der α-Modifikation entsprechende [1]) Ester gebildet wird, warf sich die Frage auf, ob es denn nicht möglich wäre, die Ester der β-Formen auf andere Weise zu erhalten. Ich stellte daraufhin Veresterungsversuche mit Jodmethyl und Dimethylsulfat an.

Beim Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung des Natriumsalzes der β-Formen des Phenylhydrazons und des asymm.-meta-Xylylhydrazons in der Wasserbadbombe erhielt ich den Ester der α-Form, also war hier durch das Erhitzen und die Veresterung eine

1) abgesehen vom o-Jodphenylhydrazon.

Umwandlung zur andern Modifikation vor sich gegangen.

Durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodmethyl oder des Natriumsalzes mit Dimethylsulfat war zwar die Darstellung des Methylesters der β-Phenylhydrazonsäure in reiner Form nicht möglich, wohl aber die des β-asymm.-meta Xylyl- und des β-para-Brom-Glyoxylsäurehydrazons.

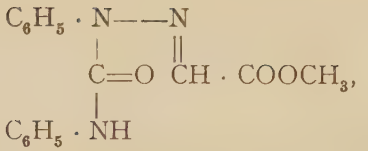
Schliesslich war es noch interessant zu erfahren, welcher Ester entsteht, wenn anstatt der Dichloressigsäure deren Ester mit Hydrazinen in Reaktion tritt, und besonders deshalb, weil in diesem Falle der Einfluss des Karboxyls als salzbildende Gruppe [siehe oben], ausgeschaltet sein musste. — Dichloressigsaures Aethyl und Phenylhydrazin lieferten mit der entsprechenden Menge Ätzkali jedoch überhaupt keinen Ester, sondern, da gleichzeitig unter dem Einfluss des Ätzkalis [1]) Verseifung eintrat, Hydrazonsäure. Die angedeutete Frage wurde also durch diesen Versuch nicht entschieden.

Dem weiteren Zweck dieser Arbeit, die sterische Konfiguration der Hydrazonisomeren festzustellen, hoffte ich nun durch Darstellung von Derivaten gerecht werden zu können.

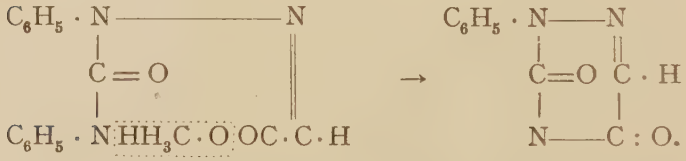
Die ersten Versuche in dieser Richtung wurden mit Phenylcyanat angestellt, indem ich von der Überlegung ausging, dass bei der Antiform eine einfache Addition des Cyanats stattfinden würde.

---

1) Versuche mit schwächeren weniger leicht verseifenden Alkalien werden noch angestellt werden.



während bei der Synform die Möglichkeit zur Bildung eines cyklischen Komplexes gegeben war, entsprechend der Gleichung:



Diese Hoffnung wurde jedoch nicht erfüllt. — Phenylcyanat wirkt auf den Methylester des α-Phenylglyoxylsäurehydrazons in der Kälte nicht ein, und auch bei mässigem Erwärmen in Lösung beobachtete ich keine Reaktion. Bei cca. vierstündigem Erhitzen von überschüssigem Phenylcyanat mit genanntem Ester ohne Zusatz irgend welchen Lösungsmittels und peinlichstem Fernhalten von Feuchtigkeit erhielt ich ausser unverändertem Ester und Cyanat-Triphenylisocyanurat[1]). Irgend welches Derivat des Hydrazons entstand also nicht.

Auf dieses negative Ergebnis hin stand ich von weiteren Versuchen mit Phenylcyanat ab und versuchte dann, ob Phosgen zu irgend welchen Derivaten führt, jedoch auch hier mit demselben negativen Erfolg.

Auch gegen Essigsäureanhydrid war das Hydra-

1) Dieses entsteht auch nach den Angaben Hofmanns (Ber. 18, 765) bei längerem Erhitzen von Phenylcarbonimid mit trockenem Kaliumacetat.

zon indifferent. Längeres Erhitzen führte zu tiefgehenden Zersetzungen.

Dagegen fand ich, dass es bei einer Reihe von Hydrazonen möglich ist, mit Benzoylchlorid Benzoylderivate [1]) beider isomeren Formen darzustellen, und ich konnte nachweisen, dass die Benzoylierung an der Karboxylgruppe stattgefunden hatte. Die neuen Benzoylverbindungen, die als gemischte Säureanhydrite zu betrachten sind,

$$R \cdot NH - NCH \cdot COOCOC_6H_5,$$

zeichnen sich durch ungewöhnliche Beständigkeit aus.

Salpetrige Säure wirkt auf manche Hydrazone oximbildend ein.

$$R \cdot NH - N = CH \cdot COOH + ONOH =$$
$$R \cdot N = N \cdot CH$$
$$\quad\quad\quad

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot N = CH \cdot COONa + NaO \cdot N = O + 2CH_3COOH =$$
$$C_6H_5 \cdot N = N \cdot CH$$
$$\quad\quad\quad

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N - N = CH \cdot COOH,$$

war der salpetrigen Säure die Möglichkeit, am α-Stickstoff des Hydrazons unter Nitrosaminbildung anzugreifen, genommen, da ja dessen Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt ist. Die Versuche ergaben, dass hier tatsächlich bei vorgenannter Arbeitsweise die Oximbildung nicht stattfindet, sondern das Hydrazon unverändert bleibt.

Fasst man zum Schlusse das Ergebnis vorliegender Arbeit kurz zusammen, so hat sich zwar ein bindender Beweis für Stereoisomerie bei den Hydrazonen der Glyoxylsäure nicht erbringen lassen, meine Untersuchungen haben jedoch auch keine Tatsachen zu Tage gefördert, die etwa zu Gunsten einer Strukturisomerie im Sinne der Formeln:

$$R \cdot NH \cdot N = CHCOOH, \quad R \cdot N = N - CH_2 \cdot CO_2H$$

oder

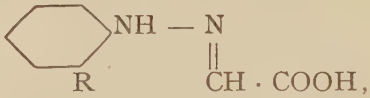
$$R \cdot N - NH$$
$$\diagdown \quad \diagup$$
$$CH \cdot COOH$$

gedeutet werden könnten, wenn man nicht etwa den negativen Befund beim Aethyl- und Methyl-Phenylhydrazon, die isomere Formen nicht aufweisen, in der gedachten Richtung verwenden will.

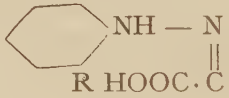
Auf jeden Fall findet aber die ausserordentliche Ähnlichkeit der Isomeren in ihrem ganzen Verhalten in der Annahme von Stereoisomerie eine ungezwungene und plausible Erklärung.

Einen wesentlichen Fortschritt auf dem Gebiete der Hydrazonisomerie bedeuten meine Beobachtungen über den Einfluss der Kernsubstitution in den Phenylhydrazonen der Glyoxylsäure auf die Bildung des einen oder des andern Isomeren.

Die hier gesammelten Erfahrungen geben uns die ersten Anhaltspunkte für die Bestimmung der sterischen Konfiguration bei isomeren Hydrazonen. — Wie oben angedeutet, findet eben die Tatsache, dass bei ortho-substituierten Phenylhydrazonen die $\beta$-Form, je nach Grösse der Substituenten mehr oder weniger begünstigt erscheint, vorerst eine einleuchtende Erklärung nur in der Annahme, dass in dieser $\beta$-Form die Karboxylgruppe die Antistellung zum Benzolrest einnimmt,




und in der $\alpha$-Verbindung die Synform,




vorliegt.

Vielleicht steht mit dieser Ansicht auch in Einklang, dass mit der Konzentration der Hydroxylionen auch die Bildung der $\beta$-Form begünstigt wird, da unter solchen Bedingungen der Einfluss des Karboxyls als salzbildende Gruppe auf die Imidgruppe mehr oder weniger aufgehoben wird.

Die nachfolgende Tabelle gibt die Verhältnisse an, in welchen die Isomeren je nach den Arbeitsbedingungen entstehen, im Besonderen lässt sie den erwähnten Einfluss der Orthosubstitution erkennen. Die angegebenen Prozentzahlen beziehen sich auf die Mengenverhältnisse, in denen die Isomeren anfielen; die Gesamtausbeute bleibt erheblich hinter der berechneten zurück.

| Glyoxylsäure-hydrazon des | Dargestellt in | Das Ätzkali wurde vor der Reaktion auf einmal zugesetzt. | | Das Ätzkali wurde während des Erhitzens allmählich zugesetzt. | | Pottasche wurde während des Erhitzens allmählich zugesetzt. | | Gearbeitet mit Natriumbicarbonat im Kohlensäurestrom. | | Bemerkungen. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | α-Form ca. | β-Form ca. | α-Form ca. | β-Form ca. | α-Form ca. | β-Form ca. | α-Form ca. | β-Form ca. | |
| Phenylhydrazins | 2 Formen | 70 % | 30 % | 95—100 % | 0—5 % | 100 % | 0 % | 100 % | 0 % | β-Form gegen methylalkohol. $H_2SO_4$ labil. |
| α-m-Xylylhydrazins | 2 Formen | 0—5 % | 95-100 % | 20—40 % | 60—80 % | Ähnlich wie bei gleichen Arbeiten mit Ätzkali. | | Fast alles | Sehr wenig | |
| vic. m-Xylylhydrazins | 2 Formen | 0 % | 100 % | 0 % | 100 % | 20—25 % | 75—80 % | 33 % | 66 % | |
| o-Anisylhydrazins | 1 Form | 0 % | 100 % | 0 % | 100 % | 0 % | 100 % | 0 % | 100 % | Labilität wegen schlechter Ausbeute nicht festgestellt. |
| o-Chlorhydrazins | 2 Formen | 0 % | 100 % | — | — | 30 % | 70 % | 30—40 % | 60—70 % | — |
| o-Bromhydrazins | 2 Formen | — | — | 0 % | 100 % | 30 % | 70 % | 33 % | 66 % | β-Form etwas säurelabil. α-Form alkalilabil. |
| para-Bromhydrazins | 2 Formen | 40 % | 60 % | 80 % | 20 % | - | — | — | — | — |
| meta-Bromhydrazins | 2 Formen | Schätzungsweise mehr β-Form wie bei allmähl. KOH-Zusatz. | | 70—75 % | 25—30 % | — | — | Schätzungsweise mehr α-Form wie beim Arbeiten mit KOH. | | — |
| ortho-Jodhydrazins | 1 Form | — | — | 0 % | 100 % | 0 % | 100 % | 0 % | 100 % | Gegen Säure stabil. |
| para-Jodhydrazins | 2 Formen | — | — | 70—75 % | 25—30 % | — | — | — | — | — |
| Phenylmethylhydrazins | 1 Form | 0 % | 100 % | — | — | — | — | 0 % | 100 % | — |
| Phenyläthylhydrazins | 1 Form | 0 % | 100 % | — | — | — | — | 0 % | 100 % | Gegen Eisessig mit Schwefelsäure stabil. |
| der Brenztraubensäure | 1 Form | 0 % | 100 % | — | — | -- | — | 0 % | 100 % | — |

## Experimenteller Teil.

I. Abschnitt.

### Hydrazone, erhalten durch Einwirkung von Hydrazinen auf Dichloressigsäure und α-Dibrompropionsäure.

#### Glyoxylsäurephenylhydrazon.

$$C_6H_5NH - NH_2 + Cl_2CH \cdot COOH$$
$$= C_6H_5NH - N = CH \cdot COOH.$$

α) 7 Gramm Dichloressigsäure wurden mit annähernd gleichviel Wasser verdünnt und mit einer Pottaschelösung, welche 3 Gramm Karbonat in 10 ccm Wasser enthielt, abgesättigt. Darauf wurden 5 Gramm Phenylhydrazin zugegeben und das Gemisch cca. 50 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, während welcher Zeit man langsam 6 Gramm Kaliumcarbonat in cca. 12 ccm Wasser gelöst, zuträufeln liess. Nach dem Erkalten wurde das nicht in Reaktion getretene Hydrazin mit Äther extrahiert, die wässrige Flüssigkeit im Scheidetrichter abgezogen, von dem noch in geringer Menge vorhandenen Äther durch Erwärmen befreit und dann zur Abscheidung des Hydrazons unter guter Kühlung mit genügend viel ca. 10prozentiger Salzsäure versetzt. Hierbei findet anfänglich eine lebhafte Kohlensäureentwicklung statt, da ver-

mutlich ein Teil der bei dem Prozesse frei werdenden Kohlensäure Phenylhydrazincarbonat bildet. Sodann scheidet sich das Hydrazon ab, zunächst mit Phenylhydrazin verschmiert, welche Verschmierung aber durch weiteren Zusatz von Salzsäure und Schütteln verschwindet, da wasserlösliches salzsaures Hydrazin gebildet wird. Man darf die Flüssigkeitsmenge beim Zusatz der Salzsäure nicht übernötig gross werden lassen, weil das Phenylhydrazon der Glyoxylsäure nicht unbeträchtlich wasserlöslich ist. Die Ausbeute an Rohhydrazon betrug hierbei von 5 Gramm angewandtem Phenylhydrazin 2 bis 2,5 Gramm.

*β*) Es wurde mit Kaliumbicarbonat gearbeitet. — Die Ausbeute war schlechter.

*γ*) Es wurde in gleicher Weise mit Kalilauge gearbeitet. — Die Ausbeute war etwas, aber nicht bedeutend besser.

*δ*) Es wurde mit Ätzkali gearbeitet, und ausserdem etwa ein Drittel der Flüssigkeitsmenge Alkohol mit dem Hydrazin zugegeben. Dieses Gemisch des dichloressigsauren Kaliums mit dem Phenylhydrazin und Alkohol wurde cca. 10 Minuten für sich erhitzt, und dann im Verlaufe von $1^1/_2$ bis 2 Stunden die weiteren 2 Moleküle Kaliumhydroxyd in cca. 30prozentigem Alkohol gelöst zugegeben. Das Erhitzen geschah auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Nachher wurde der Alkohol durch offenes Erhitzen entfernt, und die Flüssigkeit weiter behandelt wie bei der unter *α*) angegebenen Methode.

Die Ausbeute war so besser; von 5 Gramm Hydrazin 3 bis 3,5 Gramm Rohprodukt.

Trotzdem ich dieses Phenylhydrazon nach jeder der vorgenannten Arten mehrmals herstellte, gelang

es mir nur zweimal, ein Hydrazongemisch der Isomeren zu erhalten, und zwar bekam ich einmal von der benzolleichterlöslichen $\beta$-Form 0,15—0,2 Gramm, beim zweiten Mal noch weniger, alles Übrige war die benzolschwerlösliche stabile $\alpha$-Form.

Mein Bestreben ging nun dahin, die Bedingungen ausfindig zu machen, unter welchen sich grössere Mengen des $\beta$-Hydrazons bilden, und ich stellte folgende weitere Versuche an.

1) Um jegliche event. umlagernde Lichtwirkung auszuschliessen, wurden die unter $\alpha$) bis $\delta$) aufgezählten Arbeitsweisen im Dunkeln ohne Erfolg wiederholt.

2) Um eine Umlagerung durch heisses Wasser auszuschliessen, wurde mit Alkali in absolutem Alkohol gearbeitet, wobei die Ausbeute eine sehr schlechte und das Produkt frei von benzolleichtlöslicher Modifikation war.

3) 1 Molekül Dichloressigsäure wurde mit Wasser vermischt und mit Ätzkali oder Pottasche abgesättigt, sodann wurden stark 2 Moleküle Ätzkali, 1 Molekül Phenylhydrazin und etwa 30 % der gesamten Flüssigkeitsmenge an Alkohol zugegeben; das Gemisch wurde cca. $^3/_4$ Stunde gekocht, darauf vom Alkohol befreit, mit Äther gereinigt und zur Hydrazonabscheidung mit 10 %iger Salzsäure versetzt. In dem so erhaltenen Hydrazongemisch war stets in schwankender Menge [zwischen 25 bis 50 %] $\beta$-Form vorhanden.

Die Trennung der beiden Isomeren geschah mit warmem Benzol. Hierbei ist zu bemerken, dass auch die $\alpha$-Form, namentlich in Benzol, welches nur mehr wenig der $\beta$-Form enthält, etwas löslich ist, sich aber beim Erkalten zuerst als derbere Kryställchen an der Gefässwandung absetzt.

### β-Phenylhydrazon der Glyoxylsäure.

Benzolleichterlösliche, niedrigerschmelzende Form.

Kleine, goldgelbe, glänzende Blättchen, umkrystallisierbar aus Benzol, Alkohol und Wasser oder Alkohol und Petroläther. Schmilzt beim Eintauchen in eine Schwefelsäure von 128—129° unter Aufschäumen. Es ist in warmem Benzol und Toluol ziemlich leicht löslich, sehr leicht löslich in Aceton und Pyridin, leicht löslich speziell in warmem Alkohol, Eisessig, Essigsäuranhydrid, Essigäther, leicht löslich auch in Chloroform und Äther, etwas wasserlöslich, sehr schwer löslich in Petroläther.

Als Karbonsäure geht das Hydrazon leicht in Sodalösung wie wässeriges Pyridin.

### α-Phenylhydrazon der Glyoxylsäure.

Benzolschwerlösliche, höherschmelzende Form.

Hellgelbe, matte Nädelchen. Umkrystallisierbar aus heissem absolutem Alkohol, der Rest lässt sich dann aus der alkoholischen Mutterlauge mit Petroläther herausdrücken. Auch umkrystallisierbar aus Alkohol und Wasser, doch darf man bei dieser Methode nicht langsam arbeiten, da bei längerem Stehen mit verdünntem Alkohol Zersetzung und dadurch bedingte Verschmierung eintritt. Mit Ausnahme von Benzol, Toluol und Chloroform sind die Löslichkeitsverhältnisse ganz ähnliche wie bei der β-Form. Der Schmelzpunkt liegt bei 138° unter Zersetzung.

Wie schon im theoretischen Teil dieser Abhandlung erwähnt und erklärt ist den von mir dargestellten Hydrazonen ein unscharfer Schmelzpunkt eigen. Bei schnellem oder langsamen Anheizen er-

geben sich Differenzen bis zu 10° [1]). Bei den Schmelzpunktbestimmungen in dieser Arbeit wurde so verfahren, dass entweder Proben in Abständen von einigen Graden in die erkaltende Schwefelsäure hineingebracht wurden, und ich den Punkt notierte, bei dem das Hydrazon ohne vorhergehende längere Zersetzung ziemlich schnell sinterte, sich bräunte und unter Aufschäumen schmolz, oder aber ich heizte mit einem grossbrennenden Mikrobrenner schnell an, bis deutliche Bräunung eintrat, dann wurde das Erhitzen unterbrochen, bis das Thermometer nicht mehr stieg, und darauf, wenn noch nötig, wieder mässig schnell weiter erhitzt bis zum Schmelzpunkte.

### Natriumsalze der Glyoxylsäurephenylhydrazone.

Die Darstellung geschah durch Anschütteln des Hydrazons mit wenig Wasser und Versetzen dieser Flüssigkeit mit reichlich überschüssiger Natronlauge, worin die Salze schwerlöslich sind und in glänzenden Blättchen auskrystallisieren.

#### I. Natriumsalz des β-Hydrazons.

Kleine, hellgelbe, glänzende Blättchen, welche leichtlöslich in Wasser, gut löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther sind. Bei cca. 250° trat Sintern und allmähliche Schwärzung ein, der Schmelzpunkt liegt über 330°.

---

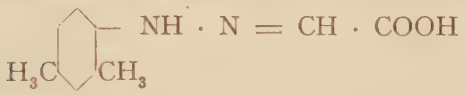
1) Gleiches wird auch in der Literatur von einigen anderen Hydrazonen berichtet, z. B. Fehrlin Ber. 23. 1574. Beilstein IV beim Brenztraubensäurehydrazon. Von Glyoxylsäurehydrazonen teilten es Busch und Meussdörffer mit, Journ. f. pract. 75, 135.

II. Natriumsalz des $\alpha$-Hydrazons.

Glänzende, hellgelbe Blättchen mit gleichen Löslichkeitseigenschaften wie das des $\beta$-Hydrazons. Sintert bei 230° und schmilzt bei 245°.

Aus jedem der beiden Salze ist mit verdünnter Salzsäure die entsprechende Modifikation der Hydrazonsäure wieder abscheidbar.

**asymm.-meta-Xylylhydrazon der Glyoxylsäure.**



Zur Darstellung des dazu notwendigen as.-m-Xylylhydrazins aus dem entsprechenden Xylidin wurde der von Klauber [1]) angegebene Weg eingeschlagen. — Bemerkt sei, dass, dem Wortlaute nach zu urteilen, Klauber das Hydrazin aus der warmen Lösung seines Chlorhydrates abscheiden lässt, was aber zu schlechter Ausbeute durch Zersetzung und Verschmierung führt, weswegen die Gewinnung des Hydrazins aus dem as.-m-xylylhydrazinsulfonsaurem Natrium, wie ich sie des öfteren mit guter Ausbeute ausführte, hier beschrieben werden soll.

10 Teile des hydrazinsulfonsauren Natriums wurden sehr fein zerrieben und mit ca. 100 Teilen einer 15- bis 20 prozentigen Salzsäure innig durch kräftiges Umschütteln gemengt, sodann einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, jedoch nur solange, dass die Flüssigkeit hellgelb, nicht aber braungelb gefärbt wurde, was bei zu langem und starkem Erwärmen leicht passiert. Zur vollkommenen Spaltung liess ich

1) Chem. Monatsberichte 11 S. 283.

das Gemisch dann noch einen bis zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, verdünnte es darauf mit cca. 100 Teilen Wasser, warf reichlich Eisbrocken hinein und fällte mit Natronlauge das Hydrazin in kleinen weissen bis schwachgelblichen Nädelchen. Diese wurden sofort mit Äther extrahiert, und ihre ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers erstarrte das Xylylhydrazin als reines Produkt zu einem weissen Krystallkuchen.

Das Hydrazin ist sehr luftempfindlich und hält sich selbst im Vakuumexsikator nur einige Tage. Zu längerem Aufbewahren eignet sich am besten die ätherische Lösung.

Die Ausbeute an Hydrazin von 10 Gramm sulfonsaurem Salz betrug 4,5 Gramm.

### Herstellung des asymm.-meta-Xylylhydrazons der Glyoxylsäure aus as.-m.-Xylylhydrazin und Dichloressigsäure.

Es wurde wieder unter verschiedenen Bedingungen gearbeitet, um die Ausbeute der einzelnen Methoden auf das Gewichtsverhältnis beider Isomeren zueinander zu prüfen.

1) 4 Teile Dichloressigsäure verdünnt mit 10 Teilen Wasser wurden mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyd oder auch Pottasche abgesättigt, und 4,25 Teile as.-m.-Xylylhhdrazin mit 10 ccm Alkohol zugefügt. Dieses Gemisch wurde cca. 3 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, und während dieser Zeit in kleinen Güssen 3,4 Teile, = 2 Moleküle, KOH, gelöst in 10 bis 15 ccm 50 prozentigem Alkohol, allmählich zugegeben. Die

Flüssigkeit wurde dann weiter in der beim Phenylhydrazon beschriebenen Art behandelt.

Ausbeute: Aus 3,4 Gramm Hydrazin cca. 2,5 bis 3 Gramm ziemlich reines Hydrazonrohgemisch mit cca. 60 bis 80 % niedrigerschmelzendem benzolleichter löslichem β-Hydrazon und 40 bis 20 % der andern Modifikation.

II. Mit Pottaschelösung statt Kalilauge wie bei Nr. I gearbeitet gab ähnliches Resultat aber schlechtere Ausbeute.

III. Es wurde die gesamte Menge Ätzkali, und zwar 4 Moleküle statt 3, sofort vor dem Erhitzen zugesetzt und $1^1/_2$ bis 2 Stunden gekocht. Die Ausbeute war wie die bei Nr. I und bestand ganz aus dem β-Hydrzon.

IV. An Stelle der Pottasche oder des Ätzalkalis wurde, um weniger basisch zu arbeiten, Natriumacetat benutzt. Auf diese Weise wurde aber kein Hydrazon erhalten.

V. Statt 1 Molekül Pottasche wurden 2 Moleküle Natriumbicarbonat angewandt, welches nach und nach trocken eingetragen wurde. Gearbeitet wurde in einer cca. 30 % Alkohol enthaltenden Lösung, die etwa 2 Stunden am Rückflusskühler unter gleichzeitigem Einleiten von $CO_2$ erhitzt wurde. — Die Ausbeute war schlecht, ich bekam von 3 Teilen Hydrazin nur 0,5 Teil ziemlich reines Rohprodukt, welches bis auf Spuren benzolschwerlöslich war und aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert den Schmelzpunkt der α-Form zeigte.

Die Trennung der Isomeren geschah wie beim Phenylhydrazongemisch mit heissem Benzol. Beide

Isomeren sind: sehr leicht löslich: in Aceton, Pyridin, Essigäther, leichtlöslich: in Eisessig, Essigsäureanhydrit, Alkohol, löslich: in Äther, fast unlöslich: in Ligroin, Petroläther und Wasser.

Als Säuren sind die Hydrazone leichtlöslich: in wässrigem Pyridin, kohlensauren und ätzenden Alkalilösungen.

**β-Form des assymm.-meta-Xylylhydrazons der Glyoxylsäure.**

Niedrigerschmilzende benzoleichterlösliche Modifikation.

Lebhaft goldgelbe filzige Nädelchen, umkrystallisierbar aus heissem Benzol, Alkohol und Petroläther oder wässrigem Alkohol. Schmilzt eingetaucht in Schwefelsäure von 111° unter lebhafter Zersetzung. Es ist im Gegensatze zum andern Isomeren leichterlöslich in Benzol, Toluol und auch Chloroform.

0,2147 gr Substanz gaben 28,5 ccm N (20,5° u. 725 mm) $C_{10}H_{12}O_2N_2$.

Berechnet: 14,58 % N.
Gefunden: 14,73 % N.

**α-Form des as.-m.-Xylylhydrazons der Glyoxylsäure.**

Benzol-, toluol- und chloroformschwerlöslich, höher schmilzend.

Unregelmässige, glänzende, hellgelbe Blättchen, schmilzend unter Aufschäumen bei 125—126°. Umkrystallisierbar aus wässrigem Alkohol.

**Natriumsalze der as.-m.-Xylylhydrazone der Glyoxylsäure.**

Dargestellt wurden diese Salze durch Lösen der Hydrazone in verdünnter Natronlauge und Ausfällen durch Zusatz konzentrierter Lauge.

### Natriumsalz des β-Hydrazons.

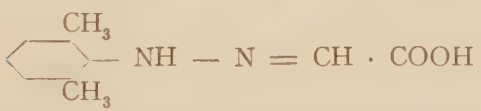
Gelbe glänzende Blättchen, leichtlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Bei 147° scheint eine teilweise Zersetzung stattzufinden, da bei dieser Temperatur ein Aufblähen ohne stärkere Bräunung oder Schmelzen zu beobachten ist, gegen 250° tritt Dunkelfärbung und allmähliche Verkohlung ein, es wurde bis über 300° erhitzt, ohne Schmelzen zu erreichen.

### Natriumsalz des α-Hydrazons.

Ebenfalls glänzende gelbe Blättchen von gleicher Löslichkeit wie die des Isomeren. Schmelzpunkt 225—226°.

Aus den beiden Salzen scheidet verdünnte Salzsäure die jedem zukommende Hydrazonform wieder ab.

### Vicinales Xylylhydrazon der Glyoxylsäure.



Es wurde auch hier nach verschiedenen Methoden basischer und weniger basisch gearbeitet, wie folgt:

1) Kalilauge in geringem Überschuss wurde vor dem Erhitzen sofort zugegeben analog Methode III beim as.-m.-Xylylhydrazon. Die Ausbeute war gut und bestand vollkommen aus β-Form.

2) Das Ätzkali wurde in ausgerechnet molekularer Menge in kleinen Portionen im Verlaufe einer Stunde zugesetzt. Ausbeute und Verhalten des Hydrazons war wie bei 1).

3) Mit Natriumbicarbonat, analog Methode V beim as.-m.-Xylylhydrazin, gearbeitet erhielt ich von 4 Gramm Hydrazin

0,4 bis 0,45 $\alpha$-Hydrazon und
0,2 bis 0,25 $\beta$-Hydrazon.

4) Beim Arbeiten mit Pottasche an Stelle des Ätzkalis, wie unter Nr. 2) angegeben, erhielt ich eine schlechte Ausbeute an Hydrazon, wovon 20—25 % schwerlösliche $\alpha$-Form war.

**$\beta$-Form des vicinalen meta-Xylylhydrazons der Glyoxylsäure.**

Kleine, filzige, spiessige, flache schwefelgelbe Nadeln, umkrystallisierbar aus warmem Benzol oder Alkohol und Wasser. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie bei dem $\beta$-Hydrazon des as.-m.-Xylylhydrazins. Schmilzt eingetaucht in eine Schwefelsäure von 115 bis 117° unter lebhafter Zersetzung.

0,1467 gr Substanz ergaben 19,8 ccm N (17° u. 725,5 mm) $C_{10}H_{12}O_2N_2$.

Berechnet: N 14,58 %
Gefunden: N 14,98 %.

**$\alpha$-Form des vicinalen meta-Xylylhydrazons der Glyoxylsäure.**

Benzolschwerlösliche, höherschmelzende Form.

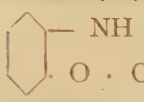
Fast weisse bis schwachgelbliche Kryställchen von Würfelgestalt, umkrystallisierbar aus Alkohol und Wasser, schmilzend zwischen 142 bis 144° unter Zersetzung. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim höherschmelzenden as.-m.-Xylylhydrazon.

0,1711 gr Substanz ergaben 22,5 ccm N (18° u. 727 mm) $C_{10}H_{12}O_2N_2$.

Berechnet: 14,58 % N
Gefunden: 14,75 % N.

N.B. Das vicinale-meta-Xylylhydrazin wurde analog dem as.-m.-Xylylhydrazin dargestellt.

**Orthoanisylhydrazon der Glyoxylsäure.**



Nur in einer Form erhalten trotz verschiedener Arbeitsweisen.

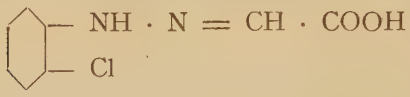
1) Ein Molekül Dichloressigsäure, 3 Moleküle Ätzkali, 1 Molekül Anisylhydrazin mit der genügenden Menge Wasser und Alkohol wurden 1 bis 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, wobei starke Verschmierung eintrat. Das Rohhydrazon wurde in bekannter Art als dunkelgrüne, anfangs zähflüssige, später amorph erstarrende Masse abgeschieden. Diese wurde gereinigt durch Auflösen in Sodalösung und Zusatz von wenig Essigsäure, was die Abscheidung der meisten Verschmierungen zur Folge hatte. Das mit Salzsäure aus dem Filtrat abgeschiedene Hydrazon wurde unter vielem Verlust aus heissem Benzol umkrystallisiert und dadurch in gelben glänzenden Blättchen rein erhalten. Das Hydrazon zeigte die Eigenschaften der $\beta$-Formen, es schmolz bei 115° unter lebhafter Zersetzung, war also identisch mit dem von Busch und Meussdörffer[1]) aus Anisylhydrazin, Dichloressigsäure und Pottasche hergestellten. Von 4,25 Teilen Hydrazin erhielt ich 2,2 Teile Rohprodukt, aber nur die zur Bestimmung der Eigenschaften eben genügende Menge reinen Anisylhydrazons.

Bei einem 2. Versuch, das Anisylhydrazon aus Hydrazin, Dichloressigsäure und Natriumbikarbonat im Kohlensäurestrom herzustellen, erhielt ich von 2,5 Gramm Hydrazin nur 0,5 Gramm Rohhydrazon, welches ebenfalls ganz aus benzolleichterlöslicher Form bestand.

1) Journ. f. prakt. 75. 135.

Das Anisylhydrazin wurde analog den Xylylhydrazinen dargestellt [1]).

### Orthochlorphenylhydrazon der Glyoxylsäure.



A. Es wurde gearbeitet mit Ätzkali, welches in einem Überschuss von etwa 20 % auf einmal vor der Reaktion zugesetzt wurde. Das Gemisch, welches das Hydrazin, das dichloressigsaure Kalium und das Kaliumhydroxyd in einem cca. 50 %igen Alkohol gelöst enthielt, wurde drei Stunden gekocht. Es traten bei der Darstellung dieses Hydrazons nur geringe Verschmierungen ein, und von 4,5 Gramm angewandtem Hydrazin betrug die Rohausbeute 3 Gramm, sie bestand ganz aus benzolleichterlöslicher Modifikation.

B) Bei allmählichem Zusatz von Pottasche erhielt ich bei dreistündigem Erhitzen in cca. 30 % Alkohol enthaltender Lösung von 5 Gramm Hydrazin 0,8 Gramm Rohausbeute. In dieser waren etwa 70 % benzolleichterlösliche und 30 % schwerlösliche Form enthalten.

C. Bei $4^1/_2$ stündigem Erhitzen mit der berechneten Menge Natriumbikarbonat im Kohlensäurestrom in einer Lösung, die 25—30 % Alkohol enthielt, war die Ausbeute von 4 Gramm Hydrazin und der äquivalenten Menge Dichloressigsäure nur 0,5 Gramm Hydrazon, welches 30 bis 40 % benzolschwerlösliche 60 bis 70 % benzolleichterlösliche Modifikation enthielt.

1) Annalen 221, 318.

Bei einem Ausprobieren der Löslichkeit gingen 0,2 Gramm β-Hydrazon in 10 ccm warmes Benzol, also musste zur Trennung der Isomeren dementsprechend viel Benzol angewandt werden.

### α-ortho-Chlorphenylhydrazon der Glyoxylsäure.

Umkrystallisiert aus Alkohol und Wasser; gelbliche, fast weisse, stumpfe Nadeln, welche, abgesehen von Benzol, Toluol und Chloroform, worin sie sehr schwer löslich sind, ähnliche Löslichkeitsverhältnisse aufweisen wie die β-Form. Der Schmelzpunkt liegt bei 153 bis 154° unter lebhafter Zersetzung.

0,0864 gr Substanz gaben 11,6 ccm N (19,5° u. 725 mm) $C_8H_7O_2N_2Cl$.

Berechnet: 14,10 % N
Gefunden: 14,68 % N.

### β-ortho-Chlorphenylhydrazon der Glyoxylsäure.

Schwefelgelbe wollige Nädelchen, umkrystallisierbar aus Benzol und wässrigem Alkohl. Leichtlöslich in Aceton, Alkohol, Essigäther, Eisessig, Pyridin, löslich in Äther und Chloroform, schwerlöslich in Petroläther und Wasser. Löslich in Sodalösung, verdünnter Natronlauge und wässrigem Pyridin. Es schmilzt unter Aufschäumen zwischen 142 bis 143°.

N.B. Das o-Chlorhydrazin wurde analog dem o-Bromhydrazin hergestellt.

### Glyoxylsäure-ortho-Bromphenylhydrazon.

A. Bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd, welches sowohl in kleinem Überschuss auf einmal vor der Reaktion, als auch bei einem zweiten Versuche während des Erhitzens innerhalb 3 Stunden in kleinen Por-

tionen und ausgerechneter Menge zugesetzt wurde, erhielt ich nur β-Hydrazon.

Bei einer Arbeitsweise wie beim ortho-Chlorhydrazon betrug von 4 Gramm angewandtem Hydrazin die Rohausbeute 2,2 Gramm.

B. Mit Pottasche in 4 Stunden erhielt ich eine fast so gute Ausbeute wie mit Ätzkali und zwar aus 1,1 Gramm Rohprodukt

0,7 β — und 0,3 α — Modifikation.

C. Mit Natriumbikarbonat im Kohlensäurestrom betrug die Rohausbeute cca. 33 % des angewandten Hydrazins und war zu 66 % benzolleichterlöslich, zu 33 % schwerlöslich.

Das nicht in Reaktion getretene Hydrazin konnte zum grössten Teil und nur verhältnismässig wenig verschmiert durch Extrahieren mit Äther wiedergewonnen werden.

N.B. Das ortho-Bromhydrazin wurde aus käuflichem ortho-Bromnitrobenzol nach der von Meusdörffer[1]) angegebenen Art dargestellt (aus 50 gr o-Nitrobenzol erhielt ich 20—25 gr Hydrazin.)

Die Trennung der Isomeren geschah mit viel Benzol, auf 1 Gramm Rohprodukt cca. 100 ccm.

### α-Glyoxylsäure ortho-Bromphenylhydrazon.

Gelblichweisse Blättchen oder Nädelchen, schmilzend unter Zersetzung gegen 160°, umkrystallisierbar aus wässrigem Alkohol; in Benzol, Toluol, Chloroform und Äther schwerlöslich, sonst von ähnlicher Löslichkeit wie das β-Isomere.

---

1) Erlanger Dissertationsschrift 1904. Seite 60.

### β-Glyoxylsäure ortho-Bromphenylhydrazon.

Aus heissem Benzol, heissem Alkohol oder Alkohol und Wasser krystallisiert es in hellgelben, spiessigen Nädelchen oder auch in Blättchen und schmilzt bei 147—149° unter lebhafter Zersetzung. Es ist sehr leicht löslich in Aceton, Pyridin, Eisessig, Essigäther und Chloroform, leichtlöslich in Alkohol; löslich speziell in der Wärme in Benzol und Toluol, auch ziemlich löslich in Äther, etwas löslich in warmem Wasser, fast unlöslich in Petroläther.

Als Säure löst es sich gut in wässrigem Pyridin, wie in Soda.

### Parabromphenylglyoxylsäurehydrazon.

1 Molekül = 4 Gramm Dichloressigsäure wurde in cca. 30 ccm 50 %igem Alkohol mit 1 Molekül Ätzkali abgesättigt und 1 Molekül Parabromphenylhydrazin dazu gegeben. Das Gemisch wurde $2^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler gekocht, während welcher Zeit in kleinen Güssen eine Lösung von 2 Molekülen Kaliumhydroxyd in 50 %igem Alkohol zugegeben wurde. Dann wurde wie bei den anderen Hydrazonen der Alkohol abgedunstet, das nicht in Reaktion getretene Hydrazin mit Äther extrahiert, und das Rohhydrazongemisch mit cca. 10 %iger Salzsäure ausgefällt. Es enthielt cca. 20 % β-Form und 80 % α-Form. Die Rohausbeute betrug cca. 2,5 Gramm.

Arbeitete ich derart, dass ich Ätzkali im Überschuss (3 statt 2 Moleküle), vor dem Kochen auf einmal zusetzte, so besserte sich die Ausbeute an benzolleichterlöslicher β-Form bis auf 60 % gegen 40 % α-Hydrazon.

Die Verschmierungen bei Darstellung des Para-

bromhydrazons sind bedeutend stärker wie beim Orthopräparat, sodass die Rohausbeute braun gefärbt war und die Reindarstellung der Hydrazone einige Schwierigkeiten machte.

### α-Glyoxylsäureparabromphenylhydrazon.

In Benzol und Toluol schwerlöslich. Umkrystallisierbar aus Alkohol und Wasser in hellgelben stumpfen Nadeln, die sich gegen 130° bräunen und bei 137° schmelzen.

0,0792 gr Substanz gaben 8,2 ccm N (20° und 734 mm) $C_8H_7O_2N_2Br$.

Berechnet: 11,52 % N
Gefunden: 11,65 % N.

### β-Glyoxylsäureparabromphenylhydrazon.

Umkrystallisierbar aus Benzol und wässrigem Alkohol in hellgelben Blättchen, die in Schwefelsäure von 121° eingetaucht unter lebhafter Zersetzung schmilzen.

0,1750 gr Sucstanz gaben 17,5 ccm N (20° und 737 mm) $C_8H_7O_2N_2Br$.

Berechnet: 11,52 % N
Gefunden: 11,30 % N.

Beide Isomeren des p-Bromphenylhydrazons sind leichtlöslich in Aceton, Pyridin, Alkohol, Eisessig, Essigäther, schwerer löslich in Äther, sehr schwer in Petroläther und kaltem Wasser.

Als Säuren unter Salzbildung leichtlöslich in wässrigem Pyridin, Sodalösung und verdünnter Alkalilauge.

### meta-Bromphenylglyoxylsäurehydrazon.

Das zur Darstellung dieses Hydrazons nötige

meta-Bromphenylhydrazin erhielt ich aus meta-Bromanilin in gleicher Weise wie das ortho-Präparat [1]). Aus 21 Gramm Anilin gewann ich 10 Gramm Hydrazin.

Die Darstellung des Hydrazons hat den Übelstand sehr starker Verschmierungen, welche die Ausbeute ungünstig beeinflussen, die Trennung und Reindarstellung der Isomeren erschweren und eine quantitative Bestimmung derselben kaum zulassen. Sobald das warme Gemisch des Hydrazins, dichloressigsauren Kaliums, Wassers, Alkohols und Alkalis mit Luft in Berührung kommt, tritt kirschrote Färbung der Flüssigkeit ein, und beim Abscheiden des Hydrazons mit Salzsäure erhält man, trotz bester Kühlung und vorsichtigem Arbeiten, eine zähflüssige braungelbe Masse, die nach einiger Zeit erhärtet. Langes Erhitzen vermehrt die Verschmierung, deswegen ist das Kochen des Reaktionsgemisches bei der Darstellung nicht über eine Stunde auszudehnen.

A. Bei langsamem Zusatz des Alkalis fand ich in der Rohausbeute die Isomeren im Verhältnis von cca. 1 zu 4 bis 1 zu 3 zueinander, die überwiegende Form war die schwerlösliche.

B. Beim Arbeiten mit sofort zugesetztem, etwas überschüssigem Alkali wurde die Ausbeute an $\beta$-Form anscheinend besser.

C. Beim Arbeiten mit Natriumbikarbonat im Kohlensäurestrom wurde die Bildung der $\alpha$-Form begünstigt.

### $\alpha$-Glyoxylsäuremetabromphenylhydrazon.

Ich erhielt es, anscheinend rein, nur in sehr kleiner Menge in Gestalt kleiner gelber Blättchen, umkrystallisiert aus Alkohol mit Wasser. Der Schmelz-

1) Meussdörffer. Dissertation Erlangen 1904. Seite 60.

punkt lag zwischen 136—139°. Zur Analyse reichte die Substanz nicht aus.

### β-Glyoxylsäuremetabromphenylhydrazon.

Hellgelbe zugespitzte Nädelchen, welche aus heissem Benzol oder wässrigem Alkohol umkrystallisierbar sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 122°.

0,1185 gr Substanz gaben 11,5 ccm N (17,5° und 752 mm) $C_8H_7O_2N_2Br$.

Berechnet: 11,52 % N
Gefunden: 11,28 % N.

Beide Formen des Hydrazons sind leichtlöslich in Aceton, Pyridin, Alkohol, Eisessig und Essigäther, sowie unter Bildung von Salzen in Sodalösung, verdünnten Alkalilaugen und wässrigem Pyridin, löslich in Äther, sehr schwerlöslich in Petroläther.

Die β-Modifikation ist beträchtig löslich in warmem Benzol, Toluol und Chloroform, in welchen Solventien die α-Form schwerlöslich ist.

### Glyoxylsäureorthojodphenylhydrazon.

Die Herstellung des notwendigen o-Jodphenylhydrazins geschah nach der von M. Busch [1]) angegebenen Methode, ausgehend vom ortho-Nitranilin.

Die Darstellung des ortho-Jodphenylhydrazons beansprucht ein längeres Kochen der Reaktionsflüssigkeit, da o-Jodhydrazin nur schwer auf die Dichloressigsäure einwirkt, doch kann man die Ausbeute durch weiteren Zusatz von dichloressigsaurem Kalium und der entsprechenden Menge Ätzkali bei cca. 3 stündigem Kochen verbessern. Starke Verschmie-

1) Bis zum o-Jodanilin Journ. f. pract. 71, 374. Herstellung des Hydrazins aus dem Anilin Journ. f. pract. 75, 139.

rung tritt beim Herstellen dieses Hydrazons nicht ein. Bei nicht allzulangem Erhitzen kann man das nicht in Reaktion getretene Hydrazin durch Ausäthern ohne viel Verlust wiedergewinnen. — Bei zweistündigem Kochen und allmählichem Zusatz der ausgerechneten Menge Kaliumhydroxyd in 50 %igem Alkohol enterhielt ich von 7,5 Gramm angewandtem Hydrazin cca. 1 Gramm ziemlich reines Rohhydrazon, welches nur aus β-Form bestand.

Bei der Darstellung mit Bikarbonat unter Einleiten von Kohlendioxyd entstand auch nur β-Form. Ich führte diesen Versuch mit 7 Gramm Hydrazin aus, erhitzte 3 Stunden, setzte dann nochmals 1 Molekül = 4 Gramm mit Pottasche abgesättigte Dichloressigsäure sowie 2 Moleküle Natriumbikarbonat zu und kochte weitere 3 Stunden. Die Ausbeute betrug $1^1/_2$ Gramm Rohhydrazon.

Mit Pottasche hatten bereits Busch und Meussdörffer[1]) das Hydrazon dargestellt, und gleichen Schmelzpunkt (150°) und Eigenschaften gefunden wie ich bei meinen Präparaten.

### Orthojodphenylglyoxylsäurehydrazon.

Die von diesem Hydrazon dargestellte Form muss mit anderen Hydrazonen verglichen als die benzolleichterlösliche β-Form angesehen werden. Sie ist, wie übrigens die β-Modifikation verschiedener andrer Hydrazone auch, keineswegs leichtlöslich in Benzol, aber doch bedeutend löslicher, wie alle andern von mir dargestellten α-Hydrazone. Das ortho-Jodphenylhydrazon krystallisiert aus Benzol oder Toluol sowie aus wässrigem Alkohol in hübschen, glänzenden, gelben

1) Journ. f. pract. 75, 139.

Blättchen, die gegen 156° schmilzen unter lebhafter Zersetzung. Sie sind leichtlöslich in Aceton, Pyridin, warmem Alkohol und Eisessig, schwerer löslich in Benzol, Toluol, Chloroform und Äther, fast unlöslich in Petroläther. Als Hydrazonsäure löslich in wässrigem Pyridin, Soda- und Alkalilösung. Es hält sich lange Zeit unzersetzt. Ein cca. 3 Jahre altes, von Wolbring [1]) auf andre Weise hergestelltes o-Jodphenylglyoxylsäurehydrazon hatte noch ein reines Aussehen und schmolz gleichzeitig mit meinen frischen Präparaten.

### Glyoxylsäureparajodphenylhydrazon.

Um das zur Hydrazondarstellung nötige Parajodhydrazin herzustellen, bedurfte ich des Parajodanilins, dessen Darstellung mir viele Schwierigkeiten bereitete. Ich versuchte es zuerst analog dem ortho-Jodanilin durch Reduktion des leicht erhältlichen para-Jodnitrobenzols mit Zinkstaub in Eisessig zu erhalten, bekam aber beim Arbeiten in der Kälte eine schlechte Ausbeute durch mangelhafte Reduktion, in der Wärme (bis zu 70—80°) eine ebensolche durch zuweit gehende. In diesem Fall wurde viel Jod durch Wasserstoff ersetzt. Gleich ungünstige Ergebnisse lieferte die von A. Bayer [2]) angegebene Methode, der in stark salzsaurer alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür reduzieren lässt. Er gibt auch in seiner Abhandlung die schwerere Reduktion des para-jodsubstituierten Nitrobenzols und Verluste durch Reduktion zu Anilin an. Die weitere Verarbeitung zu Hydrazin vollzieht sich

1) Journal f. pract. 71, 375. Der in dieser Arbeit angegebene höhere Schmelzpunkt (160°) dürfte auf schnellerem Anheizen beruhen.

2) Ber. 38, 2762.

nach der Victor Meyer'schen Methode ohne Schwierigkeiten.

Die Darstellung des

**Parajodhydrazons der Glyoxylsäure**

aus dem Hydrazin und dichloressigsaurem Kalium geschah wegen Mangel an Hydrazin [mir standen nur 5 Gramm zur Verfügung], nur nach einer Arbeitsmethode, und zwar mit Ätzkali, welches in molekularer Menge nach und nach zugegeben wurde.

Die Reaktion vollzog sich unter starker Verschmierung, welche sowohl die Reindarstellung der zwei Hydrazonformen sehr erschwerte, als auch das nicht angegriffene durch Ausäthern wiederzugewinnende Hydrazin zu weiteren Versuchen unbrauchbar machte. — Ich erhielt aus 5 Gramm Hydrazin 0,8 Gramm benzolschwerlösliches und 0,3 Gramm leichter lösliches noch nicht umkrystallisiertes Hydrazon.

**β-Glyoxylsäure-para-jodhydrazon.**

Aus heissem Benzol erhielt ich es in matten, abgestumpften, strohgelben Nädelchen, die gegen 135° schmolzen, aber noch nicht vollkommen rein zu sein schienen. Die geringe Menge gestattete mir kein weiteres Umkrystallisieren und keine Analyse. Wegen der Schwierigkeiten wurde von neuer Darstellung grösserer Menge der β-Form abgesehen, da der Versuch die überwiegende Bildung von α-Modifikation hier beim para-substituierten Jodhydrazon bewiesen und somit seinen Hauptzweck erfüllt hatte.

**α-Glyoxylsäure-para-jodhydrazon.**

Beim Lösen des Rohhydrazons in Alkohol und sehr langsamem Zusatz von Wasser schied sich zu-

erst sehr stark verunreinigtes Hydrazon ab, welches abfiltriert wurde. Im Filtrat schied sich durch mehr Wasser orangegelbe, in winzigen Nädelchen krystallisierte Hydrazonsäure ab. Sie hat nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol den Schmelzpunkt 155°.

Beide Isomeren sind leichtlöslich in Aceton und Pyridin, löslich in Alkohol, Essigäther, Eisessig, schwerer in Äther, unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser. Sodalösung, verdünnte Alkalilauge und wässriges Pyridin lösen dieselben unter Salzbildung.

In Benzol, Toluol und Chloroform ist die α-Modifikation sehr schwer löslich.

**Analyse vom α-p-Jodhydrazon:**

0,1795 gr Substanz ergaben 16,2 ccm N (20° u. 728,5 mm) $C_8H_7O_2N_2J$.

Berechnet: 9,68 % N

Gefunden: 9,89 % N.

**Glyoxylsäurephenylmethylhydrazon.**

$$C_6H_5 \cdot N - N$$
$$\quad\quad | \quad\quad ||$$
$$\quad CH_3 \quad CH \cdot COOH.$$

Es wurde nur in einer Modifikation, welche verhältnismässig leicht in Benzol löslich war, gewonnen. Dargestellt wurde es auf 2 Arten.

A. In bekannter Weise mit überschüssigem sofort zugegebenem Alkali in 30 % Alkokol enthaltender Lösung. Da keine Verschmierungen eintraten, wurde ziemlich lange, etwa 2 Stunden, gekocht. Die Ausbeute von 5,5 Gramm Hydrazin betrug 2,5—3,0 Gramm. Das Rohprodukt war sofort fast rein und von weisser bis gelblicher Farbe. Es bestand nur

aus einer Modifikation, die für die α-Form zu leicht in warmem Benzol löslich war.

B. Die mit Natriumbikarbonat im Kohlensäurestrom bei $2^1/_2$ stündigem Erhitzen erhaltene Ausbeute war bedeutend schlechter und weniger rein. Sie bestand auch nur aus einer Hydrazonform mit gleichen Eigenschaften wie die durch erstgenannte Arbeitsweise erhaltene.

Phenylmethylhydrazon der Glyoxylsäure ist aus Äther mit Petroläther umkrystallisierbar. Man erhält es dabei in hübschen weissen Blättchen, aus heissem Benzol oder Chloroform in weissen, wolligen Nädelchen, aus heissem verd. Alkohol in glänzenden Blättchen. Die Substanz schmilzt bei 165—167° unter Zersetzung.

Die Stickstoffanalysen ergaben anfänglich zu viel Stickstoff, erst bei sehr langsamem Verbrennen und einer möglichst langen Kupferoxydschicht erhielt ich ein richtiges Resultat.

0,2147 Substanz gaben 0,4783 $CO_2$ u. 0,1250 $H_2O$
0,1937 » » 26,4 ccm N (16,5° u. 752 mm)
$C_9H_{10}O_2N_2$.

Berechnet: C 60,67 % H 5,61 % N 15,73 %
Gefunden: C 60,76 % H 6,51 %* N 15,90 %.

*H wurde 0,9 % zuviel gefunden durch einen Fehler beim Vortrocknen der Rohrfüllung.

Das Phenylmethylhydrazon ist leichtlöslich in Aceton und Pyridin, löslich in warmem Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform und heissem Wasser, sehr schwerlöslich in Ligroine und Petroläther, leichtlöslich in verdünnter Natronlauge, Sodalösung und wässrigem Pyridin.

Alkoholisches Ammoniak gibt in der ätherischen Lösung des Hydrazons das ätherunlösliche Ammoniumsalz in weissen filzigen Nädelchen.

**Glyoxylsäurephenyläthylhydrazon.**

$$C_6H_5 \cdot N - N$$
$$\quad\quad | \quad\; ||$$
$$\quad\quad C_2H_5CHCOOH.$$

Ich wählte dieselben Arbeitsweisen wie beim Methylpräparat und erhielt auch nur eine Form, welche benzollöslich war. Sie war identisch mit dem von Elbers [1]) aus Phenyläthylhydrazin und glyoxylsaurem Kalk erhaltenen Hydrazon.

**Brenztraubensäurephenylhydrazon.**

$$C_6H_5NH \cdot N = C \begin{matrix} - CH_3 \\ - COOH. \end{matrix}$$

Ich stellte dieses Hydrazon zunächst aus brenztraubensaurem Kalium durch Erwärmen mit Phenylhydrazin dar. Der Prozess verlief glatt und mit guter Ausbeute. Das mit 5- bis 10 %iger Salzsäure aus dem Kaliumsalz abgeschiedene Hydrazon erwies sich als einheitlich. Es war in Benzol ziemlich schwerlöslich, aber immerhin weit leichter wie die anderen von mir hergestellten $\alpha$-Hydrazone. Um sicher zu sein, dass nur eine Modifikation vorlag, kochte ich 1,5 Gramm des Präparates 3 mal mit je 30 ccm Benzol aus, und fing jede heiss filtrierte Auskochung gesondert auf, den ungelösten Rest krystallisierte ich aus Alkohol und Wasser um.

Die aus den einzelnen Filtraten beim Erkalten auskrystallisierenden Hydrazone sowie der aus dem wässrigen Alkohol umkrystallisierte Rest schmolzen

1) Annalen 227. Seite 356.

zusammen erhitzt genau zu gleicher Zeit, was wohl ausgeschlossen war, wenn eine leichter- und eine schwerer-lösliche Modifikation vorhanden gewesen wäre. Der Schmelzpunkt lag zwischen 178—185°, wie er auch in der Litteratur angegeben wird [1]).

Um das Brenztraubensäurehydrazon auch unter denselben resp. ganz ähnlichen Bedingungen herzustellen wie alle meine Hydrazone aus Dichloressigsäure, schritt ich zur Darstellung der α-Dibrompropionsäure, welche keine Schwierigkeiten bietet [2]), während die der Dichlorpropionsäure mit mehr Umständen verknüpft ist.

Ich stellte aus der Dibrompropionsäure das Hydrazon in bekannter Art sowohl mit überschüssigem vor der Reaktion zugesetztem Alkali, als auch mit Bikarbonat unter Einleiten von Kohlensäure dar, aber beide Methoden lieferten ein unter sich und mit dem aus Brenztraubensäure gewonnenen Hydrazon identisches Präparat. Die Ausbeute war beim Arbeiten mit Ätzkali gut. — Das Brenztraubensäurephenylhydrazon ist in Chloroform, worin die α-Form der andern Hydrazone schwerlöslich ist, reichlich löslich, sodass Chloroform mit Petroläther zum Umkrystallisieren desselben wohl geeignet ist. Das Hydrazon fällt daraus in filzigen, weissen bis gelblichen Nädelchen. Aus Benzol krystallisierte es in Blättchen.

### Einwirkung von Benzylhydrazin auf Dichloressigsäure.

1 Mol. = 4,0 Dichloressigsäure wurde in 30 ccm 30 %igem Alkohol gelöst, mit 1 Mol. Ätzkali abgesättigt und mit 1 Mol. Benzylhydrazin versetzt. Das

1) Beilstein IV.

2) Annalen 171, 317.

Gemisch wurde eine Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, während welcher Zeit nach und nach eine Lösung von 2 Mol. Kaliumhydroxyd in cca. 15 ccm 30 %igem Alkohol zugesetzt wurde. Die Reaktionsflüssigkeit wurde dann weiterhin behandelt wie bei der Darstellung der übrigen im Vorhergehenden genannten Hydrazone. Beim Versetzen mit Salzsäure fiel aber kein Hydrazon aus, sondern die Anwesenheit von viel Benzaldehyd bewies, dass tiefgehende Zersetzung eingetreten war.

**Einwirkung von Benzylhydrazid auf Dichloressigsäure.**

Der Versuch wurde in gleicher Weise wie der vorhergehende mit Benzylhydrazin ausgeführt. Auch hier entstand kein Hydrazon, sondern es erfolgte Zersetzung, die sich durch starken Geruch nach Blausäure und den Nachweis anwesender Benzoësäure erkenntlich machte.

---

II. Abschnitt.

## Versuche, benzollösliche Hydrazone in ihre benzolschwerlösliche Form mittels Säuren umzuwandeln.

Diese Umlagerungen versuchte ich zunächst beim β-Phenylhydrazon der Glyoxylsäure.

A. Bei Zimmertemperatur wurde das in Eisessig gelöste Hydrazon beim ersten Versuch einen, beim zweiten Versuch drei Tage stehen gelassen. Es fand hierbei keine Umwandlung statt.

B. Essigsäureanhydrid führte ebenfalls zu keinem positiven Erfolg.

C. Erwärmen mit Eisessig verträgt das Hydrazon, ohne dass Umlagerung erfolgt, längeres Erhitzen mit Essigsäureanhydrid gab Zersetzungen, aber eine Umwandlung des Hydrazons konnte nicht konstatiert werden.

D. Liess ich das Hydrazon in Eisessig, der 10 % fünfzigprozentiger Schwefelsäure enthielt, bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so trat schon in kürzester Zeit derartige Verschmierung ein, dass ich kein Hydrazon mehr daraus gewinnen konnte.

E. Das beste Resultat erhielt ich mit cca. 10 prozentiger methylalkoholischer Schwefelsäure, wobei ich neben partiell umgelagertem Hydrazon den Methylester der α-Modifikation erhielt. Die eingehende Beschreibung dieser Arbeitsweise folgt beim asymm.-m.-Xylylhydrazon.

### Umlagerung der β-Form des asymm-meta-Xylylhydrazons der Glyoxylsäure in die α-Verbindung.

10 Teile über Natriumsulfat getrockneten Methylalkohols wurden mit cca. 1 Teil reiner konz. Schwefelsäure versetzt und dann gut abgekühlt. In diesem Gemisch wurde 1 Teil obigen Hydrazons gelöst und 4 Stunden bei cca. 15° stehen gelassen. Jetzt wurde die methylalkoholische Schwefelsäure mit einer wässrigen 5 prozentigen Sodalösung abgesättigt und das Hydrazon durch weiteren Zusatz der Karbonatlösung als Natriumsalz in Lösung gehalten. Hierbei und beim Zufügen von mehr Wasser schied sich der gebildete Ester des Hydrazons krystallinisch aber unrein ab. Er wurde abgesaugt. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, durch Ausschütteln mit Äther gereinigt und von diesem im

Scheidetrichter getrennt. Die letzten Spuren des Äthers wurden durch Erwärmen verjagt, und die Hydrazonisomeren mit cca. 10 prozentiger Salzsäure abgeschieden. Die Trennung der beiden Formen geschah in bekannter Weise mit Benzol. Die Ausbeute an noch nicht umkrystallisierten Produkten betrug von 1 Teil Ausgangsmaterial:

0,15—0,2 Teile α-Hydrazon,
0,25—0,3 » unverändertes β-Hydrazon,
0,4 » Ester des α-Hydrazons.

Die Produkte zeigten nach dem Umkrystallisieren genau die jeder einzelnen Verbindung zukommenden Eigenschaften.

**Umlagerung der β-Form des vic.-meta-Xylylhydrazons in die α-Verbindung.**

1 Teil β-Hydrazon wurde in cca. 25 ccm kalter 10 prozentiger methylalkoholischer Schwefelsäure gelöst und 5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Ich verfuhr dann weiter wie beim asymm-Xylylhydrazon und bekam sehr wenig Methylester und etwa 0,5 Teil benzolschwerlösliche Form, die im Schmelzpunkt und übrigen Verhalten dem mit Natriumbikarbonat im Kohlensäurestrom hergestellten α-vic.-m.-Xylylhydrazon gleich war. —

**Umlagerung der β-Form des ortho-Bromphenylhydrazons in die isomere Form.**

Beim Behandeln dieses Hydrazons mit schwefelsäurehaltigem Methylalkohol zeigte es sich, dass dieser langsamer wie bei den vorher beschriebenen Hydrazonen umlagernd und esterifizierend einwirkt. Ich liess deshalb bei einem weiteren Versuch 1 Teil β-Hydrazon in 10 Teilen 15 prozentiger methyl-

alkoholischer Schwefelsäure 8 Stunden lang stehen. Hier beim ortho-Bromphenylhydrazon scheint die Umlagerung in die andere Modifikation und die Esterbildung ziemlich gleichen Schritt zu halten, denn ich bekam neben einer nicht guten Ausbeute an α-Methylester Hydrazon, welches, dem Schmelzpunkte und der Löslichkeit nach zu urteilen, bis auf ein Geringes nicht umgelagert war. Die Abscheidung des Esters und des Hydrazons geschah in derselben Weise wie beim asymm.-m.-Xylylhydrazon.

Wegen seiner Unempfindlichkeit gegen verdünnte Mineralsäuren benutzte ich das β-o-Bromphenylglyoxylsäurehydrazon auch zu einem Umwandlungsversuch in das α-Isomere mit schwefelsäurehaltigem Eisessig. Ich erwartete hierdurch eine Umlagerung ohne den Verlust durch nebenhergehenden Veresterung, wie beim Arbeiten mit methylalkoholischer Schwefelsäure, zu bekommen.

Eine kleine Menge des Hydrazons blieb in der zur Lösung nötigen Menge Eisessig, welcher 10 % einer 50 prozentigen Schwefelsäure enthielt, über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Hierbei trat nur geringe Verschmierung ein, und ich gewann durch Wasserzusatz unangegriffenes β-Hydrazon zurück.

Dasselbe negative Ergebnis lieferte ein analoger Versuch mit dem

**Äthylphenylglyoxylsäurehydrazon,**

welches ich ja nur in einer, und zwar der benzollöslichen, Form erhalten hatte. Etwa $^3/_4$ Gramm löste ich in 10 ccm Eisessig, der 10 % 50 prozentiger Schwefelsäure enthielt, und liess diese Lösung 5 Stunden bei 15—20° stehen. Eine längere Einwirkung

des Säuregemisches würde zu Verschmierungen geführt haben, da schon in genannter Zeit sich eine stärkere Dunkelfärbung bemerkbar machte. Das durch Wasserzusatz ausgefällte und dann aus Alkohol umkrystallisierte Hydrazon erwies sich als vollkommen unverändert.

**Versuch, das o-Jodphenylhydrazon der Glyoxylsäure aus der β- in die α-Form überzuführen.**

Beim ersten Versuch blieb 0,4 Gramm Hydrazon in 10 ccm 15 prozentiger methylalkoholischer Schwefelsäure 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es zeigte sich, dass die alkoholische Schwefelsäure nur schwer auf das ortho-Jodphenylhydrazon einzuwirken vermag, da nur spurenweise Veresterung eingetreten war. Ich liess deswegen bei einem zweiten Versuch die alkoholische 15 prozentige Schwefelsäure 4 Tage lang auf die Hydrazonsäure einwirken, doch erhielt ich auch auf diese Weise nur eine so schlechte Ausbeute an Ester, dass ich denselben nur 2 mal umkrystallisieren konnte, was zur vollkommenen Reinigung noch nicht zu genügen schien. Der zweimal umkrystallisierte Ester schmolz bei 90°.

Der Vergleich dieses Schmelzpunktes mit den Schmelzpunkten der von mir dargestellten α- und β-Ester lässt vermuten, dass hier der Methylester der β-Modifikation vorliegt, zumal auch das zurückgewonnene nicht veresterte Hydrazon sich als reine unangegriffene β-Form erwies.

Zu einer Analyse reichte die Menge des Esters nicht aus, doch konnte er durch sein ganzes Verhalten und Aussehen als solcher identifiziert werden.

Zum Vergleich seien hier die Schmelzpunkte der von mir dargestellten Hydrazonsäureester angegeben:

Methylester der:

| | |
|---|---|
| o-Jodphenylhydrazoglyoxylsäure (Produkt nicht ganz rein) | 90° |
| Phenylhydrazoglyoxylsäure β-Form | — |
| α-Form 139° | |
| asymm.-m.-Xylylhydrazoglyoxyls. β-Form | 69° |
| α-Form 148° | |
| o-Bromphenylhydrazoglyoxyls. β-Form | — |
| α-Form 139° | |
| p-Bromphenylhydrazoglyoxyls. β-Form | 102° |
| α-Form 191—192°. | |

**Versuche, Umlagerungen von der α- in die β-Form mit Ätzalkali auszuführen, wurden angestellt beim Phenylglyoxylsäurehydrazon und beim o-Bromphenyglyoxylsäurehydrazon.**

Je ein Gramm α-Phenylglyoxylsäurehydrazon wurde mit cca. 15 ccm alkoholischer oder wässriger 10prozentiger Ätzkalilösung in der Bombe bei 125—135° etwa 3 Stunden erhitzt. Nachdem das eine alkoholische Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt durch Erwärmen vom Alkohol befreit war, wurden beide Hydrazonlösungen durch Ausschütteln mit Äther von den gröbsten Verschmierungen getrennt und sodann mit 10prozentiger Salzsäure zur Abscheidung des Hydrazons versetzt. Ich konnte weder in dem mit alkoholischem Kali, noch in dem mit wässriger Kalilauge behandelten die Anwesenheit von β-Form nachweisen.

Da höheres Erhitzen möglicherweise die Bildung der β-Modifikation ungünstig beeinflusst, wiederholte

ich dieselben Versuche statt in der Bombe auf dem Wasserbad. Der Erfolg war ebenfalls ein negativer.

Längeres Stehenlassen einer Lösung des $\alpha$-Hydrazons in alkoholischem oder wässrigem Kali bei 15—20° führte auch nicht zum gewünschten Resultat.

Beim ortho-Bromphenylglyoxylsäurehydrazon lässt sich die Umwandlung der benzolschwerlöslichen in die leichterlösliche isomere Form mit alkoholischem Kali durchführen.

Leider reichte das Material nur zu einem Versuche in kleiner Menge. 0,3 Gramm des $\alpha$-Hydrazons blieben in 10 ccm 20prozentiger alkoholischer Kalilauge 5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Das mit 10prozentiger Salzsäure daraus abgeschiedene Hydrazon war bis auf ein Geringes in Benzol verhältnismässig leicht löslich und zeigte umkrystallisiert den Schmelzpunkt der $\beta$-Form, weshalb man hier die Umwandlung des $\alpha$- in das $\beta$-Isomere wohl als bewiesen ansehen darf.

## Veresterungen.

### Phenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters.

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot N = CH \cdot COOCH_3.$$

A. Der Versuch, die Veresterung durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in die mit Eis gekühlte methylalkoholische Lösung des $\alpha$-Hydrazons zu bewerkstelligen, scheiterte an der Empfindlichkeit des Hydrazons gegen Mineralsäuren. Weder bei Zuführung von viel noch von wenig Salzsäure war es möglich aus den gebildeten Schmieren Ester zu gewinnen.

Bessere Resultate gab die etwas abgeänderte Methode von E. Fischer und A. Speyer[1]), welche die Veresterung mit alkoholischer Schwefelsäure ausführten.

Ich stellte durch Mischen von 10 Teilen trockenen Holzgeistes und 1 Teil reiner konz. Schwefelsäure und durch Stehenlassen dieser Flüssigkeit einen Tag lang eine esterhaltige methylalkoholische Schwefelsäure her. In dieser wurde ein Teil $\alpha$-Hydrazon gelöst und 12 Stunden der Einwirkung der alkoholischen Säure überlassen. In der mit cca. 5 prozentiger wässriger Sodalösung übersättigten Flüssigkeit blieb event. unveresterte Hydrazonsäure als Natriumsalz gelöst zurück, während der Methylester hierbei und bei weiterem Wasserzusatz krystallinisch ausfiel. Die Ausbeute war befriedigend.

**Das Phenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters,**

welches ich hier von der $\alpha$-Form ausgehend erhielt, ist bekannt. Harries[2]) stellte es auf andere Weise dar. Es bildet fast weisse glänzende Blättchen, umkrystallisierbar aus heissem Benzol oder Alkohol mit Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 139° und zwar schmilzt es ohne Zersetzung. Der Ester ist sehr leicht löslich in Aceton, Pyridin, Äther, Eisessig, Essigäther, warmem Benzol und Alkohol. In Petroläther ist er leichter löslich wie die Hydrazonsäure. In Sodalösung, verdünnter Alkalilauge, wässrigem Pyridin und Wasser ist er unlöslich.

Verestert man auf gleiche Weise mit methylalkoholischer Schwefelsäure die

1) Ber. 28, 3252.
2) Ber. 36, 1936.

**β-Form des Phenylhydrazoglyoxylsäure,**

so erhält man den Methylester des α-Isomeren.

Versucht wurde deshalb, den Ester der β-Modifikation auf andere Weise und zwar mit Jodmethyl oder Dimethylsulfat herzustellen.

A. 1 Molekül = 1 Gramm β-Phenylhydrazonsäure wurde in möglichst wenig Holzgeist gelöst, mit der berechneten Menge Ätzkali zur Bildung des Kalisalzes versetzt und mit 1 Mol. Jodmethyl in der Bombe im Wasserbadofen 3 Stunden erhitzt. In der bekannten Weise mit Sodalösung und Wasser abgeschieden, erhielt ich eine ziemlich gute Ausbeute aber sehr unreines Produkt. Dieses konnte durch Behandeln der alkoholischen Lösung mit Tierkohle und vorsichtigen Wasserzusatz zum Filtrat, wobei zuerst die harzigen Produkte ausfielen, unter vielem Verlust gereinigt werden. Der so gewonnene reine Methylester erwies sich als Ester der α-Form, also war auch bei dieser Methode, wahrscheinlich durch das Erhitzen, Umwandlung des Ausgangsmaterials in die isomere Form vor sich gegangen.

B. Da das Natriumsalz der Phenylhydrazonsäure von Jodmethyl nur sehr langsam und unvollkommen angegriffen wird, stellte ich das Silbersalz in der Weise her, dass ich das in Wasser gelöste Natriumsalz der Hydrazonsäure mit der berechneten Menge Silbernitratlösung versetzte, wobei das Silbersalz des Hydrazons in gelben sich bald dunkel färbenden Flocken ausfiel.

α) Beim ersten Versuch wurde das abfiltrierte noch feuchte Silbersalz in Methylalkohol suspendiert und unter häufigem Umschütteln etwa 12 Stunden

mit der berechneten Menge Jodmethyl dunkel stehen gelassen. Dann wurde abfiltriert, und das Filtrat mit Wasser versetzt. Hierbei schied sich ein öliges Produkt in geringer Menge ab, welches ausgeäthert wurde. Aus der beim Abdunsten des Äthers zurückbleibenden dickflüssigen bräunlichen Masse schieden sich zwar bei längerem Stehen im Exsikatorvakuum einige kleine Kryställchen ab, doch gelang es mir nicht, den gewünschten β-Ester daraus zu isolieren.

*) Die Annahme beim Arbeiten mit Jodmethyl und Silbersalz in ätherischer Suspension ein reineres Produkt zu erhalten, bestätigte sich nicht.

0,75 Gramm trockenes Silbersalz der β-Phenylhydrazonsäure wurde fein zerrieben und in cca. 30 ccm Äther suspendiert. Dieses Gemisch wurde mit der berechneten Menge Jodmethyl cca. 3 Stunden lebhaft geschüttelt. Bei diesem Versuche resultierte wiederum in schlechter Ausbeute ein dickflüssiges Öl, aus welchem kein Ester zu gewinnen war.

C. 1 Molekül des Natriumsalzes des β-Phenylglyoxylsäurehydrazons wurde in wässriger Lösung mit 1 Mol. Dimethylsulfat unter Kühlung geschüttelt. Es entstand kein Ester, sondern β-Hydrazonsäure, welche sich zum Unterschied vom Ester in Sodalösung auflöste.

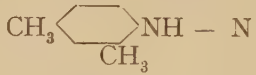
D. Bei einem weiteren Versuche arbeitete ich mit Dimethylsulfat in Äther.

1 Molekül = 1 Gramm trockenes β-Phenylglyoxylsäurehydrazonnatrium wurde fein gepulvert, in absolutem Äther suspendiert, mit 1 Molekül Dimethylsulfat versetzt und einige Stunden geschüttelt. Ich erhielt auch hier nach dem Abdunsten des Äthers

nur Hydrazonsäure, was ich durch Auflösen in Natriumkarbonatlösung feststellte.

E. Als letzten Versuch, einen Ester der benzolleichterlöslichen Form der Phenylhydrazoglyoxylsäure darzustellen, ging ich vom dichloressigsauren Aethyl aus, welches ich mit berechneten Mengen Phenylhydrazin und Ätzkali in 30prozentigem Alkohol gelöst eine halbe Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzte. Durch das Ätzkali trat aber Verseifung ein, und der Versuch führte zur Hydrazonsäure anstatt zum Ester.

**Asymm.-meta-Xylylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters**



A. Sowohl die $\alpha$- wie die $\beta$-Form des asymm.-m.-Xylylhydrazons wurde mit methylalkoholischer Schwefelsäure unter denselben Versuchsbedingungen wie das im Vorhergehenden beschriebene Phenylglyoxylsäurehydrazon verestert. Ich erhielt von beiden Isomeren den gleichen der $\alpha$-Modifikation zukommenden Ester.

B. Bei einem Versuch das Natriumsalz der $\beta$-asymm.-m.-Xylylhydrazonsäure in der Bombe im Wasserbadofen mit Jodmethyl zu verestern, trat Bildung des Esters der $\alpha$-Form, also Umlagerung ein. Der Versuch wurde, abgesehen von der Temperatur, in der bei der Veresterung des $\beta$-Phenylglyoxylsäurehydrazons unter A. beschriebenen Weise ausgeführt.

C. Die Veresterung der beiden Isomeren der asymm.-m.-Xylylhydrazonsäure durch Behandeln des feuchten in Methylalkohol suspendierten Silbersalzes mit Jodmethyl in der beim Phenylhydrazon des Gly-

oxylsäuremethylesters beschriebenen Weise führte zu den Methylestern beider Formen. Die Ausbeute war schlecht, sie betrug im günstigsten Falle 20 % des angewandten Hydrazons. Ein Überschuss an Jodmethyl ist bei dieser Darstellungsmethode zu vermeiden, da er zu Verschmierungen führt.

D. Da das Arbeiten mit Jodmethyl keine guten Ausbeuten ergab, versuchte ich mit Dimethylsulfat zu verestern. Doch auch hierbei liess die Ausbeute viel zu wünschen übrig. Die Menge des gewonnenen Esters betrug höchstens 25 % vom Ausgangsmaterial.

1 Molekül Natriumsalz des asymm.-m.-Xylylhydrazons wird unter Schütteln und Kühlung mit 1 Molekül Dimethylsulfat tropfenweise versetzt, wobei allmählich ein flockiger gelblicher Niederschlag entsteht, der zum kleinsten Teil aus Ester, zum grössten aus unveresterter Hydrazonsäure besteht. Die Hydrazonsäure wird durch Sodalösung von dem darin unlöslichen Ester getrennt, und sie kann aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder ausgefällt und zurückgewonnen werden. Ein Überschuss von Dimethylsulfat veranlasst öliges Abscheiden des Esters. Setzt man in diesem Falle Sodalösung zu, so zersetzt sich das überschüssige Dimethylsulfat, und der ölige Ester nimmt festen Aggregatzustand an.

**Methylester der α-Form des asymm.-meta-Xylylglyoxylsäurehydrazons.**

Wollige kleine, glänzende, weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 148°.

Analyse des mit methylalkoholischer Schwefelsäure hergestellten Esters:

0,0647 gr. Substanz gaben 8,1 ccm N (20° und 724,5 mm) $C_{11}H_{15}O_2N_2$.

Berechnet: 13,52 %
Gefunden: 13,65 %.

**Methylester der β-Form des asymm.-meta-Xylylglyoxylsäurehydrazons.**

Weisse, glänzende Nädelchen oder Blättchen, welche bei 68—69° schmelzen.

Die Ester beider Formen sind umkrystallisierbar aus warmem Benzol oder wässrigem Alkohol. Sie besitzen ziemlich gleiche Löslichkeitseigenschaften. Sie sind:

leichtlöslich: in Aceton, Pyridin, Äther, Essigäther, Eisessig, Alkohol und warmem Benzol.

löslich: in Petroläther.

unlöslich: in Wasser, Sodalösung, verdünnter Alkalilauge und wässrigem Pyridin.

Analyse zum Methylester der β-Form des as.-m.-Xylylhydrazons, dargestellt mit Dimethylsulfat:

0,1192 gr Substanz gaben 14,9 ccm N (22° und 733 mm) $C_{11}H_{15}O_2N_2$.

Berechnet: 13,52 %
Gefunden: 13,67 %.

**o-Bromphenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters**

A. Da das ortho-Bromphenylglyoxylsäurehydrazon, was Zersetzung anbelangt, nur wenig empfindlich gegen genügend verdünnte Mineralsäure ist, so blieb 0,5 Gramm desselben zur Veresterung 4 Tage lang bei Zimmertemperatur in 5 ccm 10prozentiger

methylalkoholischer Schwefelsäure gelöst stehen. Etwa $^4/_5$ des angewandten Hydrazons waren nach dieser Zeit verestert, doch musste der in bekannter Weise[1]) mit Sodalösung und Wasser abgeschiedenen Methylester zur Reindarstellung mehrmals umkrystallisiert werden, was mit beträchtlichem Verlust verbunden war. — Der reine Ester zeigte denselben Schmelzpunkt und die gleichen übrigen Eigenschaften wie der bei folgendem Versuche mit Dimethylsulfat aus dem $\alpha$-Isomeren hergestellte.

B. Der Versuch, die benzolschwerlösliche o-Bromphenylhydrazonsäure mit Dimethylsulfat zu verestern, wurde in der bei der Veresterung des asymm.-m.-Xylylhydrazons unter D. beschriebenen Weise ausgeführt. Zum Versuche stand nur eine kleine Menge cca. 0,3 Gramm, des $\alpha$-Hydrazons zur Verfügung, doch genügte diese, um soviel eines anscheinend reinen Produktes zu bekommen, dass es möglich war, dasselbe durch sein Aussehen und Verhalten als Ester zu identifizieren.

Der

**Methylester der $\alpha$-Form des o-Bromphenylglyoxylsäurehydrazons**

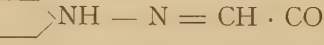
bildet beim Umkrystallisieren aus warmem Benzol oder Alkohol und Wasser kleine weisse Nädelchen. Aus Benzol und Petroläther scheidet er sich bei langsamem Abdunsten in derberen prismatischen Kryställchen ab. Der Ester schmilzt bei 139° ohne tiefgehende Zersetzung. Er ist leichtlöslich in Aceton, Pyridin, Äther, Essigäther, warmem Benzol und Äthyl-

1) Siehe Veresterung des Phenylglyoxylsäurehydrazons.

alkohol, anscheinend etwas schwerer in Methylalkohol, viel schwerer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser und wässrigen kohlensauren und ätzenden Alkalien.

Zur Analyse reichte die erhaltene Menge reinen Esters nicht aus.

**para-Bromphenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters**



A. Schwefelsäurehaltiger Holzgeist wirkte auf beide Isomeren der p-Bromphenylhydrazonsäure so ein, dass der Ester der benzolschwerlöslichen Form entstand. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie bei der Veresterung der nicht substituierten Phenylhydrazonsäure.

B. Die Methylierung beider Isomeren der para-Bromphenylhydrazonsäure durch Behandeln ihrer Natriumsalze mit Dimethylsulfat, analog der Darstellung des asymm.-meta-Xylylhydrazons des Glyoxylsäuremethylesters, ergab den jeder einzelnen Form zukommenden Ester in nicht guter Ausbeute.

**Methylester der $\alpha$-Form des para-Bromphenylglyoxylsäurehydrazons.**

Glänzende weisse Nädelchen, umkrystallisierbar aus warmem Benzol oder wässrigem Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 191 bis 192°.

Analyse des mit Dimethylsulfat hergestellten Esters.

0,1609 gr Substanz gaben 0,2477 gr $CO_2$ und 0,0543 gr $H_2O$ $C_9H_9O_2N_2Br$.

Berechnet: C 42,02 % H 3,50 %
Gefunden: » 41,99 % » 3,77 %.

### Methylester der β-Form des para-Bromphenylglyoxylsäurehydrazons.

Weisse glänzende Blättchen, schmilzend bei 102°. Umkrystallisierbar aus Benzol oder Alkohol und Wasser.

Da nur wenig der Hydrazonsäure vorhanden, die Ausbeute an Ester zu gering war und das Produkt sich durch sein Aussehen und Verhalten als Ester charakterisierte, wurde von einer Analyse abgesehen.

Die Löslichkeitsverhältnisse beider Ester sind dieselben wie beim o-Bromphenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters.

### Einwirkung von Phenylcyanat auf Phenylglyoxylsäurehydrazon.

A. α-Phenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters wurde mit der entsprechenden Menge oder auch einem Überschuss Phenylcyanat in ätherischer Lösung zusammengebracht. Weder durch längere Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur noch bei längerem Erhitzen am Rückflusskühler auf dem Wasserbad konnte eine Einwirkung des Cyanats auf das Hydrazon konstatiert werden.

B. An Stelle des Äthers wurde in über Natrium getrocknetem Benzol gearbeitet wie bei Versuch A., jedoch ohne Erfolg.

C. 0,5 Gramm im Vakuum über Schwefelsäure getrocknetes α-Phenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters wurde mit 30 Tropfen Phenylcyanat am Rückflusskühler auf dem Wasserbade 3 Stunden erhitzt. Für peinlichstes Fernhalten von Feuchtigkeit wurde dabei gesorgt. Es resultierte eine zusammen-

gebackene, gelbbraune Krystallmasse, die nach dem Zerreiben mit Äther am Rückflusskühler ausgekocht wurde. Die färbenden Stoffe, darunter auch verschmierter unzersetzter Ester, gingen in den Äther, und es blieb ein Gramm eines weissen Körpers zurück, der sich aus Alkohol und Essigäther sehr gut in derben Prismen und abgestumpften Doppelpyramiden erhalten liess. Dieses Produkt war Triphenylisocyanurat[1]), was durch seinen hohen Schmelzpunkt und sein übriges Verhalten festgestellt wurde.

In dem ätherischen Auszug konnte kein Derivat des Hydrazons mit Cyanat nachgewiesen werden.

### Versuch zur Darstellung eines Phenylglyoxylsäurehydrazonderivates mittels Phosgen.

1 Gramm Phenylhydrazon des glyoxylsauren Kaliums wurde in trockenem Benzol suspendiert und unter häufigem Umschütteln zwei Tage mit der berechneten Menge Phosgen bei 15—20° stehen gelassen. Eine Reaktion konnte nicht konstatiert werden. Der Niederschlag war unverändertes Ausgangsmaterial und aus dem Benzol liess sich durch Petroläther und Ligroine nichts abscheiden.

### Benzoylderivate.

Die Bildung von Benzoylderivaten wurde zunächst bei beiden Isomeren des Phenylhydrazons der Glyoxylsäure versucht.

Je 1 Gramm der α- resp. der β-Form wurde mit cca. 5 cbcm Wasser angeschüttelt und durch Zusatz

1) Ber. 18, 765.

von wenig Pyridin in Lösung gebracht. Nach Zusatz von $^3/_4$ Gramm Benzoylchlorid und kräftigem Schütteln schied sich bei beiden Isomeren in kurzer Zeit ein klebriger zäher Niederschlag an den Gefässwandungen ab, welcher durch einfaches Abschütten von der Flüssigkeit getrennt wurde.

Alle Bemühungen, die so erhaltenen Produkte aus Alkohol, wässrigem Alkohol, Benzol, Essigäther, Eisessig sowie Benzol und Petroläther umzukrystallisieren, schlugen fehl. Es entstanden ölige, nicht erstarrende Körper.

Gleich ungünstige Resultate lieferte die $\alpha$-Form des asymm.-m.-Xylylglyoxylsäurehydrazons, während dessen $\beta$-Form ein

**Benzoylderivat des asymm.-meta-Xylylglyoxylsäurehydrazons**

$$(CH_3)_2{}^{II.IV}C_6H_3{}^{I}NH - N = CH \cdot COOCO \cdot C_6H_5$$

ergab. $^3/_4$ Gramm = 1 Molekül der $\beta$-Modifikation des Xylylhydrazons wurde in der oben geschilderten Weise in wässriger Pyridinlösung mit 1 Mol. Benzoylchlorid behandelt. Auch hier schied sich in guter Ausbeute eine zähe Masse ab, welche nach dem Abgiessen der Flüssigkeit beim Zusatz einer geringen Menge Alkohol aber zu schönen hellgelben Nadeldrusen erstarrte. Das Produkt lässt sich aus wässrigem Alkohol, Essigäther und Eisessig umkrystallisieren. Es bildet dann:

Filzige hellgelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 99°. Die Ausbeute betrug 0,6 Gramm. Es ist leicht löslich in Pyridin und Äther, löslich in Alkohol, Eisessig, Essigäther und Benzol, schwererlöslich in Petroläther, unlöslich in Wasser und Sodalösung.

In wässrigem Alkohol wurde der Körper weder bei mehrtägigem Stehen noch bei mässigem Erwärmen verseift.

0,2192 gr Substanz gaben 18,2 ccm N (14,5° und 740 mm) $C_{17}H_{16}O_3N_2$.

Berechnet: 9,45 % N
Gefunden: 9,50 % N.

**Benzoylderivat des para-Bromphenylglyoxylsäurehydrazons**

Beim para-Bromphenylhydrazon liess sich die Benzoylierung bei beiden Isomeren durchführen; die Versuche verliefen in gleicher Weise wie beim benzolleichterlöslichen asymm.-m.-Xylylhydrazon.

**Benzoylderivat der α-Form des para-Bromphenylglyoxylsäurehydrazons.**

Hellgelbe Blättchen mit dem Schmelzpunkt 175—176°. Schwerlöslich in Benzol. Umkrystallisierbar aus wässrigem Alkohol, Eisessig und Essigester.

0,0847 gr Substanz gaben 6,2 ccm N (19,5° und 743,5 mm) $C_{15}H_{11}O_3N_2Br$.

Berechnet: N 8,07 %
Gefunden: N 8,25 %.

**Benzoylderivat der β-Form des para-Bromphenylglyoxylsäurehydrazons.**

Hellgelbe Blättchen oder Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 123° liegt. Sie können aus Benzol, wässrigem Alkohol, Eisessig und Essigäther umkrystallisiert werden.

0,0582 gr Substanz gaben 4,4 ccm N (21,5° und 732 mm) $C_{15}H_{11}O_3N_2Br$.

Berechnet: N 8,07 %
Gefunden: N 8,28 %.

Beide Benzoylverbindungen sind leichtlöslich in Pyridin, Äther und Aceton, löslich in Alkohol, Eisessig und Essigäther, schwerer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser, Sodalösung und Alkalilaugen.

**Phenylazoformaldoxim**

$$C_6H_5 \cdot NH - N = CHCOOH + ONOH =$$
$$C_6H_5 \cdot N = N - CH \;\; \| \;\; NOH + CO_2 + H_2O.$$

0,5 Gramm β-Form des Phenylglyoxylsäurehydrazons wurden in einer wässrigen Lösung von 0,5 Gramm Pottasche gelöst, und 0,25 Natriumnitrit zugegeben. Die mit Eis gut gekühlte Reaktionsflüssigkeit wurde dann mit Eisessig angesäuert. Unter Kohlensäureentwicklung fiel in kurzer Zeit das Oxim in orangefarbigen filzigen Nädelchen aus, welche aus heissem Gasolin umkrystallisiert wurden; der Schmelzpunkt lag dann bei 94—95°.

Es stimmte in allen seinen Eigenschaften mit dem von Busch und Meussdörffer[1]) aus der α-Form des Phenylglyoxylsäurehydrazons in derselben Weise hergestellten Phenylazoformaldoxim überein.

**Versuch, das Methylphenylglyoxylsäurehydrazon in das Methylphenylhydrazoformaldoxim überzuführen.**

A. 0,9 Gramm Methylphenylglyoxylsäurehydrazon wurde in wässriger Pottaschelösung, die 0,75 Carbonat enthielt, gelöst und mit einer Lösung von 0,75 Natriumnitrit in wenig Wasser versetzt. Beim lang-

1) Journ. f. prakt. 75, 134.

samen Ansäuren der mit Eis gekühlten Lösung durch Essigsäure fiel unverändertes Hydrazon, aber kein Oxim aus.

B. Um das Ausfallen des Hydrazons beim Ansäuren zu verlangsamen und somit der salpetrigen Säure die Einwirkung zu erleichtern, wurde bei diesem Versuche der wässrigen Flüssigkeit vor dem Zusatz der Essigsäure cca. 30% Alkohol zugefügt. Aber auch bei dieser Arbeitsmethode blieb das Methylphenylhydrazon unangegriffen.

### Versuch, das Phenylhydrazon des Glyoxylsäureamids darzustellen.

0,75 Gramm Methylester der benzolschwerlöslichen Phenylhydrazonsäure wurde mit 10 ccm gesättigtem alkoholischem Ammoniak 12 Stunden im Bombenrohr bei 125—135° erhitzt. Hierauf wurde der Inhalt der Bombe mit Wasser verdünnt, wobei etwa die Hälfte des angewandten Esters stark verunreinigt ausfiel. Die Flüssigkeit wurde dann durch Erhitzen vom Alkohol befreit und eingedampft. Durch Zusatz von 10prozentiger Salzsäure erhielt ich daraus Phenylhydrazonsäure, ein Beweis, dass unter Verseifung des Esters sich das Ammoniumsalz der Hydrazonsäure gebildet hatte. Die Anwesenheit von Säureamid konnte nicht festgestellt werden.

Vorliegende Arbeit wurde im Universitätslaboratorium des Herrn Prof. Dr. Otto Fischer zu Erlangen auf Verlassung des Herrn Prof. Dr. Max Busch ausgeführt.

Ich spreche auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, besonders aber Herrn Prof. Dr. Busch für die überaus liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank aus.

## Curriculum vitae.

Friedrich Achterfeldt, kath. Konfession, wurde am 6. März 1879 zu Aachen geboren. Nach Besuch des dortigen Realgymnasiums bis Obersekunda widmete er sich der pharmazeutischen Laufbahn, lernte und konditionierte in Aachen. Akademische Studien betrieb er an der Hochschule Aachens und den Universitäten zu Würzburg und Erlangen. An letztgenannter Universität bestand er 1903 sein pharmazeutisches Staatsexamen, widmete sich dann ebendaselbst dem weiteren Studium der Naturwissenschaften, speziell der Chemie, und legte 1905 seine Nahrungsmittelchemiker- und Verbandschemikerprüfung ab. Während seiner Studienzeit besuchte er die Kollegs bezw. Praktika der Herren Professoren O. Fischer, Paal, Busch, Henrich, Gutbier, Classen, Lenk, Hantzsch, Wiedemann, Wien, Solereder, Kraus und Wieler.